

BESTIMMUNG DES ALTERS VON GRUNDWÄSSERN MIT KOHLEN-
STOFF-14: MESSUNG UND INTERPRETATION DER GRUNDWÄS-
SER DES FRÄNKISCHEN ALBVORLANDS

von

Lorenz Eichinger

1982

Bestimmung des Alters von Grundwässern
mit Kohlenstoff-14: Messung und Inter-
pretation der Grundwässer des Fränkischen
Albvorlands

Dissertation der Fakultät für Physik der
Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von Lorenz Eichinger
aus Neufahrn/Freising

Neufahrn, den 22.12.1981



1. Gutachter: .Prof. Dr. H. Moser.....
2. Gutachter: .Prof. Dr. S. Skorka.....
Tag der mündlichen Prüfung: 25.2.1982.....

0. ZUSAMMENFASSUNG

Neben apparativen Entwicklungen und Verbesserungen zur Bestimmung der Kohlenstoffisotopengehalte im anorganischen Kohlenstoff von Bodengas-, Wasser- und Gesteinsproben, wurden in einer großangelegten Geländeuntersuchung im Untersuchungsgebiet Fränkisches Albvorland (südl. von Nürnberg) verschiedene ^{14}C -Modelle zur Bestimmung des Anfangsgehalts A_0 miteinander verglichen und dabei wurden folgende Modelle herangezogen: Das hydrologische Exponentialmodell, das einfache Chemiemischungsmodell (TAMERS-Modell), das Isotopenmischungsmodell (PEARSON-Modell), die Modelle von FONTES & GARNIER und von MOOK und ein eigener Vorschlag (Isotopenaustauschmodell).

Zur Bestimmung des ^{13}C - und ^{14}C -Gehalts an den verschiedenen Probenarten wurden z. T. verschiedene Probenvorbereitungsverfahren angewandt und miteinander verglichen. Bei den ^{13}C -Gehaltsbestimmungen ergabensich folgende Standardabweichungen (95% Streubereich):

Für Wasserproben je nach Vorbereitungsverfahren 0,2 bzw. 0,4 ‰ ^{13}C -%, für Bodengas- CO_2 0,3 ‰ ^{13}C -% und für Gesteinsproben 0,1 ‰ ^{13}C -%.

Bei der Probenvorbereitung zur Messung des ^{14}C -Gehalts mit Hilfe von Flüssigkeitsszintillationszählern wurden das Benzolsyntheseverfahren in Verbindung mit einem herkömmlichen Flüssigkeitsszintillationszähler und das hier in die Low-Level-Meßtechnik neu eingeführte CO_2 -Absorptionsverfahren (organische Absorber) in Verbindung mit einem selbstgebauten Großvolumenflüssigkeitsszintillationszähler (GVZ) angewandt. Beim CO_2 -Absorptionsverfahren enthält die Probe 2 oder 3 oder 5,3 g Kohlenstoff in Form von CO_2 , das chemisch in einer Absorberszintillatorlösung gebunden wird. Diese Lösung wird in eine Quarzglasküvette bis zu einem Gesamtvolumen von 170 ml gefüllt und im GVZ 500-1.000 Minuten gezählt. Beim Benzolsyntheseverfahren enthält die Probe 3,2 g Kohlenstoff.

Die Nettozählrate für eine Probe mit einem ^{14}C -Gehalt von 100% modern ($\hat{=}$ 6,1pCi ^{14}C pro g Kohlenstoff) ist für die verschiedenen Probengrößen bei Absorptionsproben 18,27 und 42 bzw. bei Benzolproben 32,2 Impulse pro Minute. Die experimentelle Nachweisgrenze (95% Streubereich) für ^{14}C liegt beim CO_2 -Absorptionsverfahren zwischen 3 und 1,5% modern, beim Benzolsyntheseverfahren bei 0,6% modern. Die Messung von CO_2 -Absorptionsproben in einem herkömmlichen Flüssigkeitsszintillationszähler mit 24 ml Glasfläschchen und 0,8 g Kohlenstoff ergab eine Nachweisgrenze von 9% modern und eine Standardnettorate von 5 Impulsen pro Minute. Die geringere Genauigkeit des CO_2 -Absorptionsverfahrens verglichen mit dem Benzolsyntheseverfahren ist für viele hydrologische Untersuchungen ausreichend. Vorteilhaft ist der geringe apparative Aufwand und die geringe Probenvorbereitungszeit beim CO_2 -Absorptionsverfahren gegenüber dem Benzolsyntheseverfahren.

Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte für Bodengas- CO_2 und Gesteinscarbonat, welche für die verschiedenen ^{14}C -Korrekturmodelle benötigt werden, wurden aus verschiedenen Probenentnahmen ermittelt. Aus 15 Bodengasproben, die an verschiedenen Stellen und zu verschiedenen Jahreszeiten entnommen wurden, resultierte ein mittlerer $\delta^{13}\text{C}$ -Wert von $-22,8 \pm 0,7\text{‰}$ (95% Vertrauensbereich). Der $\delta^{13}\text{C}$ -Gesteinswert wurde an 62 Proben aus 6 verschiedenen Tiefbohrungen und 9 oberflächennahen Aufschlüssen gemessen. Die Proben aus dem Mittleren und Oberen Keuper ergaben einen Mittelwert von $-7,9 \pm 0,8\text{‰}$ (95% Vertrauensbereich, 55 Proben), die Proben aus Malmschichten einen Mittelwert von $1,0 \pm 1,3\text{‰}$ (7 Proben).

Aus der Relation zwischen dem ^{14}C -Gehalt und dem ^{18}O - bzw. ^2H -Gehalt ist deutlich ein Absinken der $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^2\text{H}$ -Werte unterhalb eines ^{14}C -Gehalts von 10% modern zu er-

sehen. Diese Wässer könnten demnach im Pleistozän gebildet worden sein. Unter dieser Voraussetzung ergibt sich mit Hilfe des radioaktiven Zerfallsgesetzes und der Zeitspanne seit Ende der Eiszeit bis heute (etwa 10.000 Jahre) ein ^{14}C -Anfangsgehalt A_0 von 33-40% modern, wohingegen eine Berechnung von A_0 , z. B. das Chemiemischungsmodell einen Wert größer als 50% modern fordert. Dies wäre ein deutlicher Hinweis, daß eine Abnahme von A_0 durch Isotopenaustauschprozesse stattgefunden haben könnte.

Die Relation zwischen ^{14}C -Gehalt und Ionenaustausch zeigt, daß bei einer Abnahme des ^{14}C -Gehalts von 70% modern auf 35% modern eine Zunahme der Alkaliionenkonzentration von 0,2 auf 0,4 mmol/l H_2O erfolgte. Für den Vergleich verschiedener ^{14}C -Modelle untereinander wurden die A_0 -Werte, welche aus Messungen an jungen (^3H -haltigen) Wässern von 106 Probenentnahmen, die innerhalb eines Zeitraums von 1,5 Jahren an 28 Quellen erfolgten, herangezogen. Bezogen auf die einzelnen Quellen ergaben sich für das hydrologische Exponentialmodell, das Chemiemischungsmodell, das Isotopenmischungsmodell und für das Isotopenaustauschmodell relativ geringe Abweichungen (7% modern) von den Mittelwerten. Hingegen wies das Modell von FONTES & GARNIER Abweichungen bis zu 22% modern und das von MOOK sogar bis zu 57% modern auf. Werden die über alle Quellen gemittelten Werte mit dem hydrologischen Exponentialmodell ($63 \pm 3\%$ modern) verglichen, so resultieren aus dem Chemiemischungsmodell ($57 \pm 1\%$ modern) im Mittel um 6% modern niedrigere A_0 -Werte, aus dem Isotopenmischungsmodell ($62 \pm 2\%$ modern) und dem Isotopenaustauschmodell ($60 \pm 2\%$ modern) etwa gleiche Werte, aus dem Modell von FONTES & GARNIER ($68 \pm 2\%$ modern) ein etwas höherer Wert und aus dem MOOK-Modell ($80 \pm 10\%$ modern) ein Wert, der deutlich höher liegt.

Werden die verschiedenen ^{14}C -Modelle untereinander an relativ alten Wässern, d. h. mit geringen oder nicht nachweisbaren ^3H -Gehalten, verglichen, so ergeben das Isotopenmischungsmodell und das Isotopenaustauschmodell etwa gleiche A_0 -Werte. Bei den Modellen von FONTES & GARNIER und insbesondere von MOOK zeigen die A_0 -Werte eine sehr starke Abhängigkeit von den $\delta^{13}\text{C}$ -Werten für Bodengas- CO_2 und Gesteins-

carbonat. Unter Berücksichtigung des Fehlers für die Bestimmung bzw. Festlegung der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte im Wasser, Bodengas- CO_2 und Gestein sind oft die ^{14}C -Anfangsgehalte mit einem so großen Fehler zu versehen, daß die Angabe eines Wasseralters sinnlos wird.

Die berechneten Grundwasserfließgeschwindigkeiten, die sich entlang bestimmter Profile aus den berechneten Wasseraltern mit A_0 -Werten bestimmt aus dem Chemiemischungsmodell, aus dem Isotopenaustauschmodell und dem empirischen Modell ($A_0 = 85 \pm 10\%$ modern) ergaben, wurden mit den aus hydraulischen Parametern abgeleiteten Fließgeschwindigkeiten (Darcy-Gesetz) verglichen. Die erhaltenen Werte ($0,9\text{--}2,0$ m/a) erwiesen sich als weitgehend modellunabhängig und waren im bedeckten Teil des Grundwasserleiters etwa gleich; im offenen Teil war dagegen der aus dem Darcy-Gesetz ermittelte Wert ($9,1 \pm 4,0$ m/a) wesentlich höher als die aus den ^{14}C -Werten ermittelten Fließgeschwindigkeiten ($0,7 \pm 3,4$ m/a).

Im bedeckten Teil des Untersuchungsgebiets wurden an einigen Brunnen bereits seit 1968 ^{14}C -Analysen (ANDRES & GEHY 1970, LOOSLI & OESCHGER 1979) durchgeführt. Verglichen mit den damaligen Ergebnissen zeigen unsere Messungen in den meisten Fällen eine deutliche Abnahme des ^{14}C -Gehalts, der in manchen Fällen begleitet ist von einem Anstieg der Bicarbonatkonzentration. Die Abnahme des ^{14}C -Gehalts könnte demnach durch die laufende Beanspruchung des Grundwasserleiters und eine dadurch bedingte Zumischung von Wässern, die ^{14}C -frei sind, verursacht sein.

Im Untersuchungsgebiet wurden von LOOSLI (LOOSLI & OESCHGER 1979, LOOSLI 1980) auch ^{39}Ar -Messungen an einigen wenigen Brunnenwässern durchgeführt. Der von ihm angestellte Vergleich der aus dem ^{39}Ar -Gehalt berechneten Wasseralter mit dem aus dem ^{14}C -Gehalt ($A_0 = 85\%$ modern) berechneten Wasseralter ergab erhebliche Diskrepanzen, wobei die ^{39}Ar -Wasseralter wesentlich geringer waren. Dagegen ergaben die mit dem Isotopenaustauschmodell ermittelten ^{14}C -Modellalter innerhalb des Fehlerbereichs Ergebnisse, die mit einer Zweikomponentenmischung erklärbar sind.

0.	ZUSAMMENFASSUNG	
1.	EINFÜHRUNG UND ZIELSETZUNG	1
1.1	Die Grundwasserdatierung mit Kohlenstoff-14 als isotoopenhydrologisches Problem	1
1.1.1	Kohlenstoff-14: Produktion sowie zeit- liche und räumliche Verteilung in der Atmosphäre	1
1.1.2	Eintrag von Kohlenstoff-14 in das Grund- wasser	3
1.1.3	Kohlenstoff-14 im Grundwasser:Einfach- modell	5
1.1.4	Probleme der Bestimmung des ^{14}C -Anfangs- gehalts und bisherige Ansätze zur Lösung	7
1.1.5	Gibt es Alternativen zur Bestimmung des Wasseralters mit Kohlenstoff-14?	9
1.2	Ziele der Arbeit:	12
a)	Darstellung der Kohlenstoff- und Isotopen- chemie des Grundwassers in Form eines pro- grammierbaren Fließschemas	
b)	Entwicklung adäquater Techniken zur Kohlen- stoffisotopenmessung	
c)	Untersuchung im Gelände	
2.	DARSTELLUNG DER KOHLENSTOFF- UND ISOTOPENCHEMIE DES GRUNDWASSERS IN FORM EINES PROGRAMMIERBAREN FLIESSCHEMAS	13
2.1	Input: Isotopenzusammensetzung des Kohlenstoffs an- organischer Kohlenstoffquellen	13
2.2	Chemische Veränderung des anorganischen Kohlenstoffs im Sicker- und Grundwasser (Aufhärtung des Wassers)	16
2.2.1	Reaktionen	16
2.2.2	Berechnung der Konzentrationen der gelösten anorganischen Kohlenstoffverbindungen	17
2.2.3	Weitere Möglichkeiten der Bildung von Bicarbonaten	22
2.2.4	Mineralsättigungsindex	24
2.3	Veränderung der Isotopengehalte des anorganischen Kohlenstoffs im Sicker- und Grundwasser	24

2.3.1	Betrachtungen zur Kohlenstoffisotopen- fraktionierung im Sicker- und Grundwasser- bereich	25
2.3.2	Berechnung des $\delta^{13}\text{C}$ -Wertes einer Wasserprobe	26
2.4	Modellüberlegungen zur Bestimmung des Anfangsgehalts von Kohlenstoff-14	28
2.5	Beispiele für physikalisch und chemisch bedingte Änderungen der Kohlenstoffisotopenzusammensetzung im Wasser	33
3.	ENTWICKLUNG ADÄQUATER TECHNIKEN ZUR BESTIMMUNG DES KOHLENSTOFF-14- UND KOHLENSTOFF-13-GEHALTS	46
3.1	Probenentnahme und Vorbereitung für die Messung	46
3.1.1	Bodengasproben	47
3.1.2	Wasserproben	49
3.1.3	Carbonatproben	55
3.2	Messung von Kohlenstoff-13 und Kohlenstoff-14 im Kohlendioxid	55
3.2.1	Kohlenstoff-13	55
3.2.2	Kohlenstoff-14	57
3.2.2.1	Nachweisgrenze bei Radioaktivitätsmessungen	57
3.2.2.2	Probenvorbereitung	59
4.	UNTERSUCHUNGEN IM GELÄNDE: SÜDLICHE FRANKENALB UND ALBVORLAND	65
4.1	Topographischer, geologischer und hydrogeologischer Überblick	65
4.1.1	Topographie	65
4.1.2	Geologie	65
4.1.3	Hydrogeologie	67
4.2	Isotopenuntersuchungen und chemische Analysen	70
4.2.1	^{13}C im Bodengas	71
4.2.2	^{13}C und ^{18}O im Gestein	75
4.2.3	Quell- und Grundwasser	80
4.2.3.1	Hydrochemischer Überblick	81
4.2.3.2	Ergebnisse der Messungen der ^2H -, ^3H - und ^{18}O -Gehalte	84
4.2.3.3	Bestimmung des ^{14}C -Anfangsgehalts	88

4.2.3.3.1	Relation zwischen dem ^{14}C -Gehalt und den übrigen Ergebnissen der Isotopen- und Chemieanalysen	88
a)	Relation zwischen ^{14}C -Gehalt und ^{18}O - bzw. ^2H -Gehalt	88
b)	Relation zwischen ^{14}C -Gehalt und Ionen- austausch	90
c)	Relation zwischen ^{14}C -Gehalt und Calzit- sättigung	91
d)	Relation zwischen ^{14}C - und ^{13}C -Gehalt	92
4.2.3.3.2	Berechnung des ^{13}C -Gesteinswerts aus Wasser- analysenwerten	94
4.2.3.3.3	Berechnung des ^{14}C -Anfangsgehalts	96
a)	Junge Wässer	96
b)	Andere Wässer	99
4.2.3.4	Untersuchungen der chemischen Parameter und der Isotopengehalte von Grundwasser entlang verschiedener Geländeprofile	106
a)	Geländeprofil A: Walting (73)-Beilngries (7)	106
b)	Geländeprofil B: Allersberg (4)-Beiln- gries (7)	113
c)	Geländeprofil C: Allersberg (4)-Schwarzach- Gruppe (63)	113
4.2.3.5	Einzeluntersuchungen an ausgewählten Brunnen	120
a)	Erschließungsgebiet Allersberg der Stadt Fürth	120
b)	Hilpoltstein Brunnen 5 und Jahrsdorf Brunnen 3	122
c)	Vergleich mit früheren Untersuchungen	122
4.2.3.6	Vergleich der aus dem ^{14}C -Gehalt und dem ^{39}Ar -Gehalt berechneten Wasseralter	123
5.	PRAKTISCHE FOLGERUNGEN FÜR DIE KOHLENSTOFF- ^{14}C - ALTERSBESTIMMUNGEN VON GRUNDWÄSSERN	127

ANHANG:

I.	Berechnung der Kohlenstoffkonzentrationen des DIC	130
II.	Großvolumenflüssigkeitsszintillationsspektro- meter mit Null- und Standardproben für Messungen des ^{14}C - und ^3H -Gehalts	132
III.	Benzolsynthese	143
IV.	Angewandte Analysenmethoden zur Bestimmung der Isotopengehalte und der wasserchemischen Daten	148
V:	Modellüberlegungen zur Bestimmung von Grund- wasserverweilzeiten mit Hilfe von ^2H -, ^3H -, ^{18}O - und ^{14}C -Gehaltsmessungen	151
VI:	Tabelle 1: $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von CO_2 von Bodengasproben aus dem Gebiet der Südlichen Frankenalb und des Albvor- lands.	160
	Tabelle 2: $\delta^{13}\text{C}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von Gesteinsproben aus dem Gebiet der Südlichen Frankenalb und des Alb- vorlands.	161
	Tabelle 3: Hydrochemische Daten und Isotopengehalte von Quell- und Grundwasser aus dem Gebiet der Süd- lichen Frankenalb und des Albvorlands und die daraus berechneten ^{14}C -Anfangsgehalte, mittleren Verweilzeiten und Mischungsparameter.	164
	LITERATURANGABE	179
	DANKSAGUNG	192

Häufig verwendete Maßeinheiten und Abkürzungen

Vorsätze zur Bezeichnung von Vielfachen und von Teilen einer Einheit

k	Kilo	=	10^3
c	Zenti	=	10^{-2}
m	Milli	=	10^{-3}
μ	Mikro	=	10^{-6}
n	Nano	=	10^{-9}
p	Pico	=	10^{-12}

Maßeinheiten für

Länge	m	Meter
Fläche	m^2	Quadratmeter
Volumen	m^3	Kubikmeter, 1 Liter = $10^{-3} m^3$
Masse	g	Gramm
Zeit	a	Jahr, min Minute, s Sekunde
Energie	eV	Elektronenvolt
Radioaktivität	Bq	Becquerel, Ci Curie = $3,7 \cdot 10^{10}$ Bq dpm Zerfälle pro Minute
3H -Konzentration	TU	Tritiumeinheit = 0,110 Bq/l = 3,21 pCi/l H_2O
^{14}C -Konzentration	% modern	100% modern = 13,56 dpm/g Kohlenstoff
Temperatur	$^{\circ}C$	Grad Celsius, K Grad Kelvin

Abkürzungen:

A	Konstante/geologisches Profil/Auflösung von Carbonaten
A_o	^{14}C -Anfangsgehalt
A_g	^{14}C -Gehalt von Bodengas- CO_2
A_G	^{14}C -Gehalt von Gesteinscarbonat
Aust.	Isotopenaustauschmodell zur Korrektur des ^{14}C -Anfangsgehalts
a	Konstante/Koeffizient
a_i	Aktivität des i-ten Ions
aq	im Wasser gelöst
B	Konstante/geologisches Profil
BG	Berchtesgaden
BK 8,2	Basenkapazität bei P_H -Wert 8,2
b	Konstante/Koeffizient

b.	vom Feuerletten bedeckter Teil des Untersuchungsgebiets
ber.	berechnet
C	Geoliggsches Profil
C _G	im Wasser gelöste Gesteinskohlenstoffmenge
c	Konzentration/Konstante
c _i	Konzentration des i-ten Ions
cpm	Zählimpulse pro Minute
cs	Zählstatistisch
D	Dispersionskoeffizient
DIC	im Wasser gelöste anorganische Kohlenstoffkonzentration
d	Abstand
E.	Entgasung von CO ₂
e.	erwartet
e _i	Wertigkeit des i-ten Ions
erw.	erwartet
exp.	experimentell
F.	Fällung
F+G	¹⁴ C-Korrekturmodell von FONTES & GARNIER
FSZ	Flüssigkeitszintillationsspektrometer(-zähler)
f	Faktor
GVZ	Großvolumenflüssigkeitsszintillationsspektrometer
GZ	Gasproportionalzählrohr
g	CO ₂ -Gas
g.	gemessen
gem.	gemessen
H	Enthalpie/Mächtigkeit des Grundwasserleiters
h	Anzahl von Atomen
i	i-te Ion
I	Ionenstärke/Druckwasserspiegelgefälle
L	Konstante
k _f	Durchlässigkeitsbeiwert
L _{LM}	Low-Level-Meßraum
LP	Löslichkeitsprodukt
M	¹⁴ C-Modell von MOOK
MG	Massenspektrometer
MV.	mittlere (Grundwasser-)Verweilzeit
Mw	Mittelwert

N	Loschmidtsche Zahl/Anzahl von Molekülen
N_0	Anzahl von Molekülen
NWG	Nachweisgrenze (Abschnitt 3.2.2.1)
n.	Anzahl von Molekülschichten
n.	nach
n_0	Nulleffektsrate bei Radioaktivitätsmessung
n_1	Probenzählrate bei Radioaktivitätsmessung
$n_{1,st}$	Standardprobenzählrate bei Radioaktivitätsmessung
n.b.	nicht bestimmt
n.n.	nicht nachweisbar
o.	offenes Untersuchungsgebiet
o.-o.	Zwischengebiet zwischen offenem und bedecktem Teil des Untersuchungsgebiets
P	Vertrauensbereich
P_H	P_H -Wert, negativer Logarithmus der Wasserstoffionenaktivität
P_{CO_2}	P_{CO_2} -Wert, negativer Logarithmus des CO_2 -Partialdrucks
Q	Abflußmenge von Wasser aus dem Grundwasserleiter
q	mit Bodengas- CO_2 ausgetauschte Kohlenstoffmenge (Abschnitt 2.4)
q^*	mit Gesteinscarbonat ausgetauschte Kohlenstoffmenge (Abschnitt 2.4)
R	Grundwasserneubildungsrate/Isotopenverhältnis
R_H	R_H -Wert, negativer Logarithmus des Wasserstoffdrucks
R_{st}	Isotopenverhältnis für Standard
R_x	Isotopenverhältnis für Probe
r	Radius
SI	Sättigungsindex (Abschnitt 2.2.4)
SK 4,3	Säurekapazität bei P_H -Wert 4,3
St	Standard
T	Temperatur/mittleres Wasseralter
$T_{1/2}$	Halbwertszeit
t	Probenentnahmezeitpunkt/Meßzeitpunkt/t-Faktor der t-Verteilung
t^*	Verweilzeit von Tracern
V	Volumen

v_a	Abstandsgeschwindigkeit für Grundwasser
x	Anzahl von Molen, Menge, Entfernung
y	Anzahl von Molen
Z	Kennziffer (Abschnitt 4.2.2)
λ	Anteil
$\lambda_{1/2}$	Isotopendnfractionierung der Kohlenstoff- komponenten 1 und 2 (Abschnitt 2.3.1)
β	β -Strahler / Faktor
γ	γ -Strahler
γ_i	Aktivitätskoeffizient des i-ten Ions
Δ	Korrekturterm/Differenz
δ	δ -Wert, (meist) $\delta^{13}\text{C}$ -Wert
δ_{Calzit}	$\delta^{13}\text{C}$ -Wert von Calzit
$\delta_{\text{CO}_{2\text{aq}}}$	$\delta^{13}\text{C}$ -Wert von im Wasser gelösten CO_2
$\delta_{\text{CO}_{2\text{g}}}$	$\delta^{13}\text{C}$ -Wert von CO_2 meist Bodengas- CO_2
δ_{G}	$\delta^{13}\text{C}$ -Wert von Gesteinskohlenstoff
δ_{g}	$= \delta_{\text{CO}_{2\text{g}}}$
δ_{Σ}	$\delta^{13}\text{C}$ -Wert des im Wasser gelösten anorganischen Kohlenstoff (DIC)
ε	Porosität
$\varepsilon_{1/2}$	Isotopentrennung $= \lambda_{1/2} - 1$ von Kohlenstoff- komponente 1 und 2 (Abschnitt 2.3.1)
$\varepsilon_{\text{CO}_{2\text{g}}/\text{CO}_{2\text{aq}}}$	$= \zeta_{\text{g/aq}}$: Isotopentrennung von CO_2 im Gasraum zum CO_2 im ge- lösten Zustand
$\varepsilon_{\text{CO}_{2\text{g}}/\text{HCO}_3^-}$	$= \varepsilon_{\text{g/HCO}_3^-}$: Isotopentrennung von CO_2 im Gasraum zum im Wasser gelösten Bicarbonat
$\varepsilon_{\text{Calzit}/\text{HCO}_3^-}$	$= \varepsilon_{\text{G/HCO}_3^-}$: Isotopentrennung von Cal- zit zum im Wasser ge- lösten Bicarbonat
η	Zählwirkungsgrad
λ	Zerfallskonstante
π	3,1415 ...
φ	Funktionssymbol
Σ	CO_2 -Summe des im Wassergelösten anorganischen Kohlenstoffs
σ	Standardabweichung
σ'	Standardabweichung für 95% Streu- bzw. Vertrauens- bereich
τ	Zählzeit der Radioaktivitätsmessung/mittlere

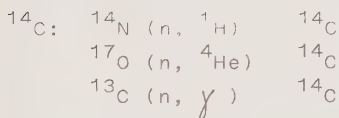
1. EINFÜHRUNG UND AUFGABENSTELLUNG

1.1 Die Grundwasserdatierung mit Kohlenstoff-14 als isotopenhydrologisches Problem

Seit der Entdeckung des radioaktiven Isotops des Kohlenstoffs (^{14}C) in der Natur ist dessen Messung ein wichtiges Hilfsmittel bei hydrologischen Untersuchungen wie auch allgemein bei Datierungsaufgaben geworden. Zur Grundlage jeder Altersbestimmung mit natürlich gebildeten radioaktiven Isotopen gehört neben dem Zerfallsgesetz^{*)} die Kenntnis des natürlichen Anfangsgehalts A_0 , dessen Störungen und dessen globale Verteilung.

1.1.1 Kohlenstoff-14: Produktion sowie zeitliche und räumliche Verteilung in der Atmosphäre

^{14}C entsteht auf natürliche Weise vorwiegend in der höheren Atmosphäre. Es kann durch Einwirken der aus der kosmischen Strahlung erzeugten Neutronen auf leichte Nuklide gebildet werden.



Die Neutron-Stickstoff-Reaktion darf dabei als Hauptquelle für ^{14}C angesehen werden. Das in der Atmosphäre vorhandene Gleichgewicht zwischen ständiger Produktion und laufendem Zerfall wird durch Schwankungen der Sonnenaktivität und des

*) Radioaktives Zerfallsgesetz: $N = N_0 \cdot e^{-\lambda \cdot t}$ (1.1)

N = Anzahl der nach der Zeit t vorhandenen radioaktiven Atome

N_0 = Anzahl der zur Zeit $t=0$ vorhandenen radioaktiven Atome

λ = Zerfallskonstante = $\ln 2 / T_{1/2}$

T = Halbwertszeit

$1/2$

erdmagnetischen Feldes geringfügig gestört (HEISENBERG 1963). Diese Beeinflussung des atmosphärischen ^{14}C -Gehalts ist bei der Interpretation der Meßdaten von dendrochronologischen und archäologischen Proben zu berücksichtigen, nicht aber bei hydrologischen Proben. Unter speziellen geologischen Bedingungen kann auch eine unterirdische ^{14}C -Produktion erfolgen. Dies ist allerdings nur bei Wasseraltern von über 50.000 Jahren zu berücksichtigen (ZITO et al. 1980). Für Datierungen "junger" Wässer (< 150 Jahre) und bei der Bestimmung des ^{14}C -Anfangsgehalts A_0 sind i. a. nur folgende Effekte zu beachten:

Der Suesseffekt (SUESS 1955): Er beschreibt die seit dem vorigen Jahrhundert eintretende Erniedrigung des natürlichen ^{14}C -Gehalts im atmosphärischen Kohlendioxid infolge zunehmender anthropogener Erzeugung von CO_2 durch die Verbrennung fossiler (^{14}C -freier und ^{13}C -abgereicherter) Brennstoffe. Dieser CO_2 -Eintrag in die Atmosphäre bewirkte bis jetzt eine ^{14}C -Abnahme von 2-3% modern^{*)} und eine deutliche Verringerung von etwa 2‰ im $\delta^{13}\text{C}$ -Wert^{**)} des atmosphärischen CO_2 .

Der Kernwaffeneffekt: Das durch die Kernwaffenversuche seit etwa 1952 erzeugte ^{14}C führte in den Jahren 1963/64 zu einem Anstieg des ^{14}C -Gehalts im atmosphärischen CO_2 auf

*) 100% modern entsprechen 13,56 Kernzerfälle pro Minute und Gramm Kohlenstoff. Dies entspricht dem ^{14}C -Gehalt von Holz aus dem Jahre 1860 und zerfallskorrigiert auf den Meßzeitpunkt.

**)
$$\delta = \frac{R_x - R_{\text{St}}}{R_{\text{St}}} \cdot 1000 \text{ ‰, wobei } R_x = \frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \cdot \frac{1}{12} \cdot \frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \dots$$
 und $R_{\text{St}} = \left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}, \frac{^{2}\text{H}}{^1\text{H}}, \frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}}, \dots \right)_{\text{Standard}}$

Als Standard wird für die ^2H - und ^{18}O -Messung seit 1976 der V-SMOW-Standard (Vienna Standard Mean Ocean Water) und für die ^{13}C - und ^{18}O -Messung der Kalksteinstandard

beinahe den doppelten natürlichen Gehalt und nimmt seit dieser Zeit wieder ab (s. Abb. 1.1).

Das natürlich gebildete wie auch das durch Kernwaffentests erzeugte ^{14}C wird in der Stratosphäre gespeichert. Im Frühjahr jedes Jahres erfolgt zwischen dem 40. und 60. Breitengrad ein Luftmassenaustausch zwischen den Luftschichten der Stratosphäre und Troposphäre und somit eine ^{14}C -Einspeisung in die Troposphäre. Durch Westwinde wird dann das ^{14}C -haltige CO_2 in West-Ost-Richtung verteilt. Der Austausch in Nord-Süd-Richtung, insbesondere über den Äquator hinweg, erfolgt mit einer mittleren Austauschzeit für ^{14}C von etwa 7 ± 2 Monaten (NYDAL 1967). Wesentlich größer ist allerdings die mittlere Austauschzeit zwischen den Meeren und der Biosphäre mit der Troposphäre. Sie beträgt etwa 4,5a (NYDAL 1967).

1.1.2 Eintrag von Kohlenstoff-14 in das Grundwasser

Das in der Atmosphäre produzierte ^{14}C -haltige CO_2 wird unter humiden Klimabedingungen hauptsächlich über die Pflanzen und zu einem geringen Teil mit dem Regenwasser in den Boden eingetragen.

Beim biochemischen Abbau von Kohlehydraten im Stoffwechselkreislauf der Pflanzen entsteht CO_2 und wird am Produktionsort an die Umgebung abgegeben (NULTSCH 1974). Im Boden geschieht dies hauptsächlich über die Wurzeln (Wurzelatmung), aber auch über mikrobiologische Zersetzung von organischem Material zu CO_2 . Etwa 98% des Bodengas- CO_2 gelangt dann über die Bodenatmung in die Atmosphäre (MÜNNICH 1957). Durch ^{14}C -Messungen an Bodenatmungs- CO_2 im Vergleich mit atmosphärischem CO_2 ergab sich für einen Waldboden eine mittlere Aufenthaltsdauer des CO_2 in den Pflanzen von 2-3 Jahren (MÜNNICH & ROETHER 1963). DOERR (1980) bestimmte eine Relaxationszeit von 3,3 Monaten für die Umsetzung von organischem Material zu CO_2 mit Hilfe von ^{13}C -Bestimmungen am Bodengas- CO_2 nach wechselnder Bepflanzung des Bodens

mit ^{14}C -markiertem Kohlenstoff*.

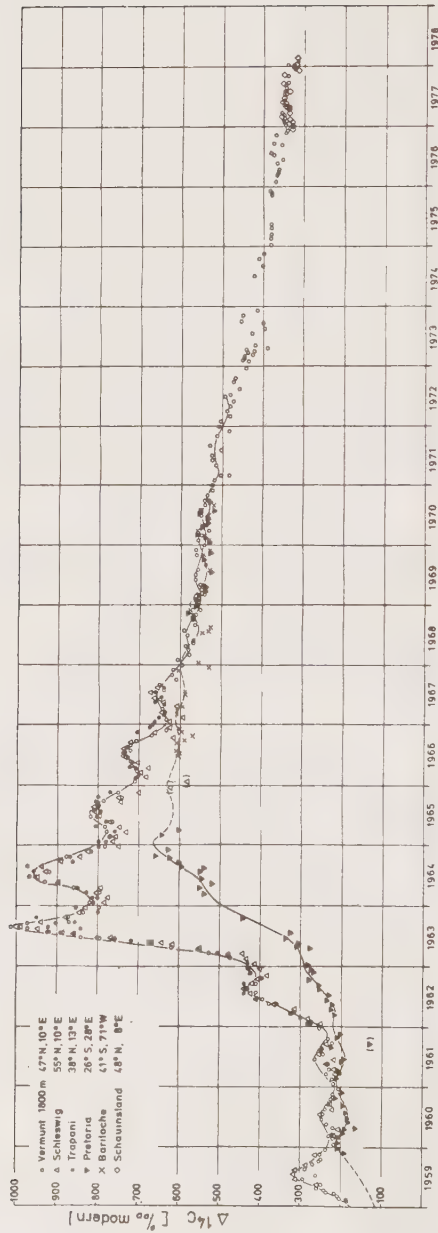
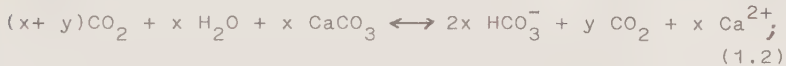


Abb. 1.1:

C-14 Gehalt der Troposphäre seit 1959. Die obere Kurve gibt den Verlauf auf der nördlichen, die untere Kurve auf der südlichen Hemisphäre an: Reinfluftwert 1. Januar 1978: $\Delta^{14}\text{C} = 334\text{‰}$ modern (entnommen aus LEVIN 1980).

1.1.3 Kohlenstoff-14 im Grundwasser: Einfachmodelle

Grundlage der ^{14}C -Altersbestimmung von Grundwässern bildet die Modellvorstellung von MÜNNICH (1957), nach der das Regenwasser beim Durchsickern der Bodenschichten biogenes, ^{14}C -haltiges CO_2 aufnimmt und anschließend ^{14}C -freies Carbonat auflöst. Nach Einstellung des chemischen Gleichgewichts zwischen den beteiligten Reaktionspartnern gilt:



x ist dabei die Molkonzentration des im Bicarbonat gebundenen CO_2 und Carbonats und y die im Wasser gelöste freie Kohlensäure. Aus dieser Reaktionsgleichung ergibt sich der ^{14}C -Anfangsgehalt A_0 zu

$$A_0 = \frac{(x + y) A_g + x A_G}{2x + y}, \quad (1.3)$$

wobei A_g und A_G die ^{14}C -Gehalte des biogenen CO_2 und des aufgelösten Carbonats sind. Unter der Annahme, daß der ^{14}C -Gehalt des fossilen Carbonats Null gesetzt werden kann und kein ^{14}C -Isotopenaustausch zwischen dem im Wasser gelösten anorganischen Kohlenstoff (DIC) und dem Kohlenstoff des Bodengases oder der Atmosphäre auftritt, reduziert sich

*) Die Pflanzen werden nach ihrer primären Fixierung des CO_2 in einer Säure mit drei Kohlenstoffatomen als C-3-Pflanzen und in einer Säure mit vier Kohlenstoffatomen als C-4-Pflanzen bezeichnet. Daneben gibt es auch noch Pflanzen, die bei Licht dem C-3-Weg und bei Dunkelheit dem C-4-Weg folgen, sie werden als CAM-Pflanzen (Crassulaceum acid metabolism) bezeichnet (s. z.B. OSMOND & ZIEGLER 1975).

die Gl. (1.3) zur Gl. des einfachen Chemiemischungsmodells

$$A_0 = \frac{((CO_2)_{aq} + 1/2(HCO_3^-)) A_g}{(CO_2)_{aq} + (HCO_3^-)}, \quad (1.4)$$

wobei $(CO_2)_{aq}$ und (HCO_3^-) die im Wasser gelösten CO_2 - und HCO_3^- -Konzentrationen sind. Diese einfache Methode zur Bestimmung von A_0 wurde von INGERSON & PEARSON (1964) vorgeschlagen und von TAMERS (1967, 1975) und TAMERS & SCHARPENSEL (1970) ausführlich diskutiert. Diese Bestimmungsmethode von A_0 ist daher auch unter dem Namen Tamers-Modell in die anglikanische Literatur eingegangen.

^{14}C -Bestimmungen an Bodenalkalproben (GEYH 1970, SALOMONS & MOOK 1976) haben gezeigt, daß sich im Bodenbereich ^{14}C -haltige Carbonate durch Verdunstung von Wasser ablagern und so eine Erhöhung von A_0 bewirken. Eine weitere Erhöhung von A_0 kann durch Kohlenstoffaustausch im aeroben (offenen) System der ungesättigten Zone auftreten (VOGEL & EHRLICH 1963). WENDT et al. (1967) diskutierten diesen Effekt theoretisch und fanden, daß im Zähler und Nenner von Gl. (1.3) ein additiver Term hinzugefügt werden muß, der allerdings nach Ansicht der Autoren praktisch nicht bestimmbar ist. Beide hier aufgezeigten Effekte bedingen eine Erhöhung von A_0 verglichen mit dem aus Gl. (1.3) berechneten Wert. Dieser Tatsache wird im allgemeinen durch ein Einfachmodell Rechnung getragen, das auf den ersten von MÜNNICH (1957, 1968) bestimmten ^{14}C -Gehalten an Grundwasserproben basiert. Diese ergaben einen bis zu 15% modern, verglichen mit dem einfachen Chemiemischungsmodell, erhöhten ^{14}C -Anfangsgehalt. Aus einer Zusammenfassung von etwa 100 ^{14}C -Messungen an seichten Grundwässern in NW-Europa wurde ein Anfangsgehalt von

$$A_0 = 85 \pm 5\% \text{ modern (VOGEL 1970)} \quad (1.5)$$

abgeleitet.

1.1.4 Probleme der Bestimmung des ^{14}C -Anfangsgehalts und bisherige Ansätze zur Lösung

Alle auftretenden Probleme in der Bestimmung des ^{14}C -Anfangsgehalts müssen auf die Erkennung des in einer Grundwasserprobe ursprünglich vorhandenen, rezenten Kohlenstoffs zurückgeführt werden. Neben den in Abschn. 1.1.3 beschriebenen Einfachmodellen wurde von INGERSON & PEARSON (1964) und PEARSON (1965) ein einfaches Isotopenmischungsmodell ($\delta^{13}\text{C}$ -Korrekturmodell) vorgeschlagen. Die Modellvorstellung ist dem einfachen Chemiemischungsmodell ähnlich: Der im Wasser gelöste anorganische Kohlenstoff stammt im allgemeinen aus Bodengas- CO_2 mit einem $\delta^{13}\text{C}$ -Wert (δ_g) von z.B. ungefähr -25‰ und einem ^{14}C -Gehalt (A_g) von 100% modern, sowie aus Gesteinscarbonaten mit einem $\delta^{13}\text{C}$ -Wert (δ_G) von etwa 0‰ und einem ^{14}C -Gehalt (A_G) von 0% modern. Es wird weiter zugrunde gelegt, daß sich ^{14}C chemisch und physikalisch wie das ^{13}C verhält. Der ^{14}C -Anfangsgehalt A_o wird dann aus dem $\delta^{13}\text{C}$ -Wert der Grundwasserprobe (δ_Σ), des CO_2 im Bodengas (δ_g) und des Carbonats (δ_G) bestimmt:

$$A_o = \frac{\delta_\Sigma - \delta_G}{\delta_g - \delta_G} (A_g - A_G) + A_G \quad (1.6)$$

Eine Erweiterung des einfachen Chemie- und Isotopenmischungsmodells ist in den kombinierten Modellen zu sehen, die zusätzlich noch Isotopenaustausch und Isotopenfraktionierung berücksichtigen. Hierbei geht das Modell von MOOK (1972, 1976) von der Gleichgewichtsfractionierung aus, die beim Übertritt von einer Kohlenstoffphase in eine andere auftritt. Mit Hilfe der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von Bodengas, Gestein und Probe, der Fraktionierungsfaktoren zwischen den Kohlenstoffphasen sowie den $(\text{CO}_2)_{\text{aq}}$

und (HCO_3^-) -Konzentrationen wird versucht, den möglichen Kohlenstoffaustausch im Grundwassereinzugsgebiet zu erfassen, wobei ein offenes oder zumindest teilweise offenes hydrologisches System vorausgesetzt wird.

Im Modell von FONTES & GARNIER (1979) wird zusätzlich ein Austausch zwischen dem im Wasser gelösten anorganischen Kohlenstoff und dem Kohlenstoff des Gesteinscarbonats im Fall eines geschlossenen und auch teilweise offenen (Gasphase) hydrologischen Systems einbezogen. Ein auftretender Isotopenaustausch, der im Gegensatz zur MOOK'schen Vorstellung nicht im Isotopengleichgewicht verlaufen müßte, wird nur an den Endgliedern der Isotopenreaktion betrachtet, nämlich am Gestein und am Bodengas. Weiter berücksichtigt dieses Modell die im Wasser gelösten Hauptionen, aus denen die Herkunft des im Wasser gelösten anorganischen Kohlenstoffs abgeleitet wird.

In der von REARDON & FRITZ (1978) entwickelten Modellvorstellung wird die Veränderung des ^{14}C -Anfangsgehalts im Grundwasserleiter aus dem Vergleich des im Grundwassereinzugsgebiet gemessenen $\delta^{13}\text{C}$ -Wertes des Bodengas- CO_2 mit dem $\delta^{13}\text{C}$ -Wert einer Wasserprobe unter Einbeziehung der Kohlenstoff-Isotopenfraktionierung und der Variation des Anfangs- P_H -Werts und somit des Anfangs- CO_2 -Partialdruckes im offenen System berechnet. Aus diesem Vergleich ergibt sich nämlich die Aussage, inwieweit der im Wasser gelöste anorganische Kohlenstoff (DIC) durch Lösen von Kohlenstoff im geschlossenen System auf kongruente*) wie auch auf inkongruente**) Bildung zurückzuführen ist; unter Berücksichtigung der im Wasser gelösten Hauptionen läßt sich dann die Veränderung des DIC berechnen.

*) Kongruente Bildung (oder Lösung): Lösung von Gesteinskohlenstoff ohne Ausfällung von Mineralien

**) Inkongruente Bildung (oder Lösung): Lösung von Gesteinskohlenstoff bei gleichzeitiger Ausfällung von Mineralien

Das Modell von REARDON & FRITZ (1978) dürfte weitgehend die Veränderung des DIC für gering mineralisierte Wässer auf seinem Fließweg erfassen. Es ist aber schwer auf Untersuchungsgebiete übertragbar, in denen im möglichen Einzugsgebiet neben dem P_H -Wert und der Temperatur des Wassers die ^{13}C -Gehalte von CO_2 und Gestein als Parameter mit eingehen.

WIGLEY et al. (1978) versuchten die hydrochemische Entwicklung des DIC mit den im Wasser gelösten Ionen nachvollziehen und somit die Veränderung der Kohlenstoffisotopengehalte zu erfassen. Dies kann nur bei Systemen, die von den Reaktionsschritten unabhängig sind, sinnvoll durchgeführt werden. Es wurde nicht überprüft, inwieweit die theoretischen Aussagen auf natürliche Beispiele übertragbar sind.

Generell liegen die Probleme der modellmäßigen Erfassung des ^{14}C -Anfangsgehalts - wobei Verluste von ^{14}C durch Kohlenstoffisotopenaustausch und Ausfällungs- und Auflösungsvorgänge eingeschlossen sind - in der oft ungenauen Bestimmung der in die Rechnung eingehenden, experimentell zu bestimmenden Größen sowie in der Gültigkeit und Übertragbarkeit der getroffenen Voraussetzungen. So wird z. B. bei allen Modellen vorausgesetzt, daß der im Wasser gelöste Kohlenstoff aus nur zwei Quellen stammt, wobei jede Quelle einheitlich isotopisch markiert angenommen wird und daß das zu untersuchende Wasser keine Mischung verschieden alter Wässer ist.

1.1.5 Gibt es Alternativen zur Bestimmung des Wasseralters mit Kohlenstoff- ^{14}C ?

Zur unabhängigen Prüfung der verschiedenen ^{14}C -Modelle zur Bestimmung von Grundwasseralters und zur Klärung, bei welchen geo- und hydrochemischen sowie hydrologischen Gegebenheiten die einzelnen ^{14}C -Modelle angewendet werden dürfen, wäre es wünschenswert, vom ^{14}C unabhängige Methoden heranzuziehen. Hierbei bieten sich folgende radioaktive Isotope an:

Für den Altersbereich bis etwa 1.500 Jahre ^{32}Si (z. B. LAL et al. 1960) ($T_{1/2}$ ca. 100 a) und ^{39}Ar ($T_{1/2} = 269$ a) (LOOSLI & OESCHGER 1979), für den Altersbereich von 80.000 bis einige hunderttausend Jahre ^{36}Cl ($T_{1/2} = 310.000$ a) (DAVIS 1978) sowie von 50.000 bis 10^6 Jahre ^{81}Kr ($T_{1/2} = 2,1 \cdot 10^5$ a) (DAVIS 1978) und für den Altersbereich ab einigen 1.000 Jahren die Uran-Helium-Methode (BATH et al. 1979).

Bei der Anwendung dieser Isotope treten jedoch derzeit noch erhebliche Schwierigkeiten auf:

- ^{32}Si : Bedingt durch physikalische, chemische und biologische Prozesse, weist die ^{32}Si -Anfangskonzentration große Schwankungen auf. Wie auch die Größe der Halbwertszeit noch nicht eindeutig geklärt ist. Zudem werden für eine Probe 1-20m³ Wasser benötigt.
- ^{39}Ar : Eine mögliche unterirdische Produktion durch die Reaktion $^{39}\text{K} (n, p) ^{39}\text{Ar}$ bei Vorhandensein von ^{39}K und Neutronen aus dem spontanen Zerfall schwerer Kerne ist zu berücksichtigen. Dieses Verfahren ist noch in Erprobung.
- ^{36}Cl : Es ist nur eine ungenaue Bestimmung des ^{36}Cl -Anfangsgehalts möglich. Eine Schwankung von 10% ergibt bei der Halbwertszeit von 310.000 Jahren einen Fehler der Altersangabe von 50.000 Jahren. Für eine Probe werden minimal 50 g Chlor benötigt; die allerdings bei der aufwendigen Messung mit einem Beschleuniger auf 1 g verringert werden können.

^{81}Kr : Für eine Probe werden etwa 1.000m^3 Wasser benötigt. Diese Methode ist in der Erprobung.

U/He: Bei diesem in Erprobung befindlichen Verfahren wird vorausgesetzt, daß die im Grundwasser erzeugte Heliummenge quantitativ bei der Messung erfaßt wird, dies dürfte nur in Einzelfällen möglich sein (Diffusion, Entgasung).

Insgesamt muß festgestellt werden, daß derzeit für den Altersbereich von etwa 1.000 bis 40.000 Jahre keine Alternativmöglichkeiten zu ^{14}C im Hinblick auf die Grundwasserdatierung existieren.

1.2

Ziele der Arbeit:

- a) Die bisherige Literatur läßt erkennen, daß eine geschlossene Darstellung der Kohlenstoff- und Isotopenchemie der Grundwässer, die als Trinkwässer genutzt werden können, nur zum Teil vorhanden ist. Es ist daher notwendig, die verschiedenen Modelle zur Bestimmung des ^{14}C -Anfangsgehalts einheitlich darzustellen und zu diskutieren. Dies sollte die Möglichkeit ergeben, für bestimmte Grundwasserleiter zumindest qualitative Aussagen über die Veränderung der ^{14}C -Konzentration im Grundwasser zu machen.
- b) Die experimentelle Überprüfung der Modelle zur Bestimmung des ^{14}C -Anfangsgehalts erfordert einen erheblichen Probendurchsatz. Die herkömmlichen Verfahren zur Probenpräparation und zur Bestimmung des ^{14}C -Gehalts sind jedoch sehr zeitaufwendig. Es sollte daher ein einfaches und schnelles Präparations- und Meßverfahren entwickelt werden, welches die für die ^{14}C -Messung an Grundwasserproben geforderte Genauigkeit erfüllt. Ebenso sollten geeignete ^{13}C -Probenentnahme- und Präparationsverfahren für Wasserproben entwickelt werden.
- c) Schließlich sollten in einer großangelegten Geländeuntersuchung die verschiedenen Modelle der ^{14}C -Datierung verglichen und auf ihre Übertragbarkeit hin getestet werden.

2. DARSTELLUNG DER KOHLENSTOFF- UND ISOTOPENCHEMIE DES GRUNDWASSERS IN FORM EINES PROGRAMMIERBAREN FLIESSCHEMAS

In diesem Abschnitt wird aufgezeigt, welche Möglichkeiten es gibt, den ^{14}C -Anfangsgehalt über die rein empirische Abschätzung hinaus zu bestimmen. Hierzu muß außer der Kenntnis über den Eintragungsmechanismus (Input) des ^{14}C in das Grundwasser auch die Veränderung des ^{14}C -Gehalts im Grundwasserleiter erfaßt werden. Dies erfordert wiederum ein Eingehen auf die Wasserchemie des anorganischen Kohlenstoffs und die Veränderung der Isotopengehalte des Kohlenstoffs bei carbonatischen Wässern. Um den möglichen Rahmen der Veränderung im ^{14}C -Anfangsgehalt aufzuzeigen, werden an Hand von Beispielen verschiedene Möglichkeiten der chemisch und physikalisch bedingten Änderungen des ^{13}C - und ^{14}C -Gehalts näher erläutert und abgeschätzt.

Abb. 2.1 vermittelt hierzu einen Eindruck über die Vielfalt der Möglichkeiten der Beeinflussung der ursprünglich im Wasser vorhandenen ^{13}C - und ^{14}C -Gehalte.

2.1 Input: Isotopenzusammensetzung des Kohlenstoffs anorganischer Kohlenstoffquellen

Der im Wasser gelöste anorganische Kohlenstoff (DIC) weist entsprechend seiner Herkunft meistens eine charakteristische Isotopenzusammensetzung auf (Tab. 2.1).

Atmosphärisches CO_2 mit -10 bis -7 ‰ ^{13}C -‰ und einem ^{14}C -Gehalt von 100% modern (Kernwaffeneffekt: bis 190% modern) löst sich im Regenwasser bei 20°C nur mit etwa $0,012 \text{ mmol } \text{CO}_2 \text{ pro } 1 \text{ H}_2\text{O}$. Das atmosphärische CO_2 ist für die Isotopenzusammensetzung des Grundwassers nur in solchen Fällen von Bedeutung, in denen das infiltrierende Regenwasser keine biologische Aktivitäten im Boden vorfindet oder der Grundwasserleiter von Wässern gespeist wird, die im engen Kontakt mit der Atmosphäre stehen (Flüsse und flache Seen) (VOGEL et al. 1972).

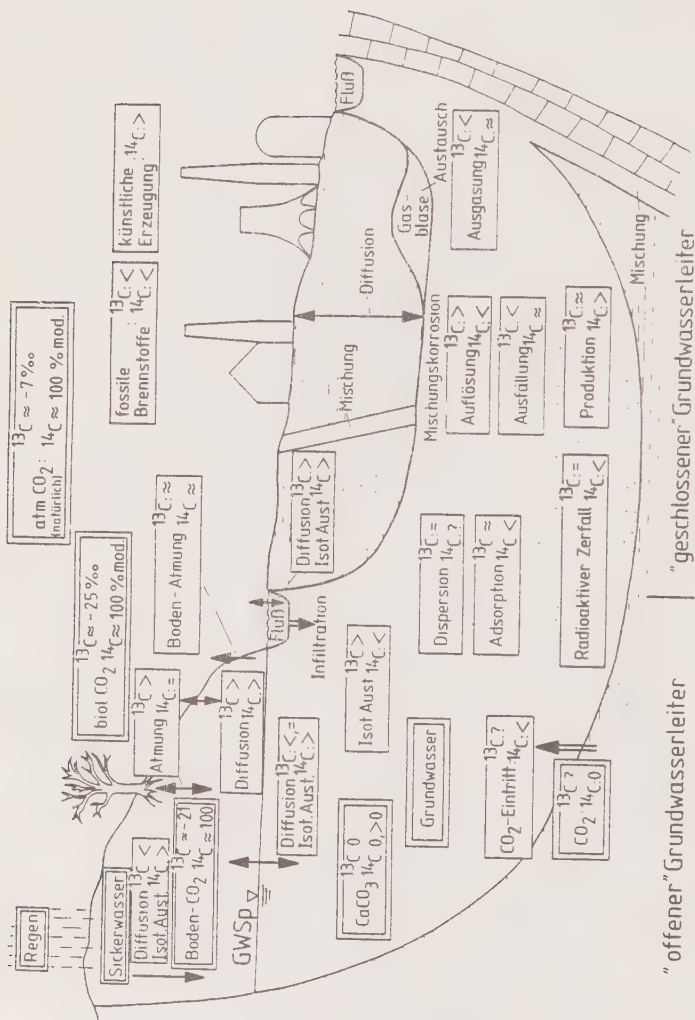


Abb. 2.1:

Schematische Darstellung des Kohlenstoffkreislaufs und Veränderungen des ^{13}C - und ^{14}C -Gehalts. Mit doppelten Kästchen sind die meßbaren Proben bezeichnet. Unter den Zeichen $>$ bzw. $<$ ist eine Zunahme bzw. Abnahme des $\delta^{13}\text{C}$ -Werts (^{13}C) oder des $\delta^{14}\text{C}$ -Gehalts, mit $\approx$ oder $=$ eine geringe oder keine Veränderung der Isotopenwerte zu verstehen.

Tabelle 2.1: $\delta^{13}\text{C}$ -Werte verschiedener kohlenstoffhaltiger Materialien

Materialien	$\delta^{13}\text{C}$ -Bereich (‰)	Literatur
atmosph. CO_2	-9,8 bis -7,1	(ESSER 1975)
C-3-Pflanzen	-33 bis -22	(BENDER 1971)
C-4-Pflanzen	-20 bis -10	(BENDER 1971)
CAM-Pflanzen	-34 bis -11	(z.B. DEINES 1980)
vulkanisches CO_2	-8 bis 0	(PUCHELT & HUBBERTEN 1980)
CH_4	-76 bis -21	(z.B. DEINES 1980)
Carbonate:		
marin gebildet	-3 bis +3	(CRAIG 1953)
terrestrischgeb.	-19 bis -4	(BAERTSCHI 1957)
HCO_3^- im Meerwas.	+1 bis +2,5	(z.B. MOOK 1968)

Bodengas- CO_2 ist in seinem ^{14}C -Gehalt dem des atmosphärischen CO_2 ähnlich. Sein ^{13}C -Gehalt ist vom Photosyntheszyklus abhängig und liegt für C-3-Pflanzen zwischen -33 und -22‰ und für C-4-Pflanzen (s. Fußnote S. 5) zwischen -20 und -10‰ (z.B. BENDER 1971). Nach Ansicht von FRITZ et al. (1978) tritt während der Wurzelatmung eine Isotopenfraktionierung auf, durch die das Bodengas- CO_2 um 3 bis 9 ‰ ^{13}C -‰ gegenüber der Pflanze angereichert wird. Dieser mögliche "Atmungseffekt" wird durch einen "Diffusions-effekt" (DOERR 1980) überlagert.

Neben dem biologischen CO_2 kann auch in manchen Fällen vulkanisches CO_2 eine wichtige Rolle spielen. Dieses CO_2 ist i. a. ^{14}C -frei. Sein ^{13}C -Gehalt hängt von der Herkunft ab. CO_2 aus der Oxidation von Methan kann sehr niedrige ^{13}C -Gehalte (-76 bis -21 ‰ ^{13}C -‰) aufweisen. CO_2 aus dem Erdmantel liegt gewöhnlich zwischen -8 und -5 ‰ ^{13}C -‰ und CO_2

aus der thermischen Zersetzung von Kalkgestein zwischen -7 und +3‰ (z. B. FRITZ & MOZETO 1980).

Carbonathaltiges Gestein ist als Quelle für den im Wasser gelösten anorganischen Kohlenstoff mit gasförmigem CO_2 vergleichbar. Zu erwähnen ist hier hauptsächlich Calzit, Aragonit (CaCO_3) und Dolomit ($\text{Ca}_x\text{Mg}_y(\text{CO}_3)_2$), die sich bei gleicher Genese nur gering in ihrer Isotopenzusammensetzung unterscheiden (RUBINSON & CLAYTON 1969, KEITH & WEBER 1964). Ist das zur Aufhärtung des Wassers vorliegende Carbonat marinen Ursprungs, so liegt der $\delta^{13}\text{C}$ -Wert etwa zwischen -3 und +3‰. Ist es dagegen durch sekundäre Ausfällung gebildet, kann es Werte zwischen -19 und -4‰ aufweisen. Der ^{14}C -Gehalt des Carbonats kann im allgemeinen gleich Null gesetzt werden. Eine Ausnahme bilden Bodencarbonatproben; diese können ^{14}C -Gehalte haben, die dem des Sickerwassers entsprechen.

2.2 Chemische Veränderung des anorganischen Kohlenstoffs im Sicker- und Grundwasser (Aufhärtung des Wassers)

2.2.1 Reaktionen

Das in den Boden einsickernde Niederschlagswasser nimmt Bodengas- CO_2 auf, wobei sich die Löslichkeit mit hinreichender Genauigkeit durch das Gesetz von HENRY-DALTON ermitteln läßt:

$$P_{\text{CO}_2(\text{g})} = (\text{CO}_2)_{\text{aq}} \cdot K_{\text{H}}(\text{CO}_2) \quad (2.1)$$

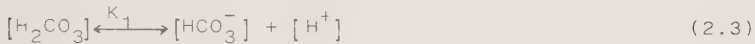
$P_{\text{CO}_2(\text{g})}$ ist der CO_2 -Partialdruck der mit dem Wasser in Kontakt stehenden Luft, $K_{\text{H}}(\text{CO}_2)$ die Henry-Konstante. Im folgendem wird die Konzentration eines Stoffes mit runden Klammern und die Aktivität mit eckigen Klammern symbolisiert.

Im Boden können dann im wesentlichen folgende Reaktionen ablaufen:

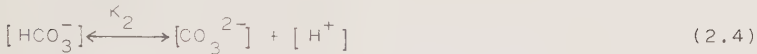
Bildung von Kohlensäure



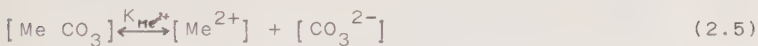
Dissoziation der Kohlensäure



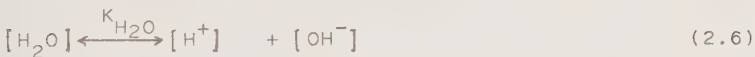
Bildung von Carbonationen



Auflösung von Erdalkalicarbonaten



Dissoziation des Wassers



Diese Reaktionen werden im Gleichgewichtszustand durch temperaturabhängige Reaktionskonstanten K beschrieben die für einen Teil dieser Reaktionsgleichungen für verdünnte Lösungen nach LANGMUIR (1971) dargestellt werden können:

$$\log K = a + b/T + c \cdot T \quad (2.7)$$

Tab. 2.2 enthält die Werte a , b und c für die wichtigsten Reaktionsgleichungen.

Der Zusammenhang zwischen der Aktivität a_i und der Konzentration c_i (Mol/Volumen) für das i -te Ion ist gegeben durch:

$$a_i = \gamma_i \cdot c_i \quad (2.8)$$

Der spezifische Aktivitätskoeffizient γ_i kann nach der Debye-Hückel-Theorie als Funktion der Gesamtionenstärke I , der Wertigkeit e_i des i -ten Ions und den temperaturabhängigen Konstanten A und B angegeben werden, wobei eine Ionenstärke unter $0,1 \text{ Mol/l H}_2\text{O}$ vorausgesetzt ist (z.B. GARRELS & CHRIST 1965):

$$-\log \gamma_i = \frac{A \cdot e_i^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + a_i \cdot B \cdot \sqrt{I}} \quad (2.9)$$

wobei

$$I = 1/2 \sum c_i e_i^2 \quad \text{ist.} \quad (2.10)$$

Tabelle 2.2: Koeffizienten a , b , c für Gleichung (2.7) zur Ermittlung der Gleichgewichtskonstanten in den Gleichungen (2.2), (2.3), (2.4) und (2.5) (JACOBSON & LANGMUIR 1974).

Gleichgewichts- konstante	Gleichung	a	b	c
$K_0 (\text{CO}_2)$	2.2	-13,417	2299,6	0,01422
K_1	2.3	14,8435	-3404,71	-0,03279
K_2	2.4	6,498	-2902,39	-0,02379
$K_{\text{Ca}^{2+}}$	2.5	13,870	-3059,0	-0,04035

2.2.2 Berechnung der Konzentrationen der gelösten anorganischen Kohlenstoffverbindungen

Zunächst wird davon ausgegangen, daß nur das Kalk-Kohlensäuresystem den P_H -Wert bestimmt:

$$P_H = P_H ([\text{CO}_2]_{\text{aq}}, [\text{HCO}_3^-], [\text{CO}_3^{2-}], (\Sigma)). \quad (2.11)$$

Dabei ist

$$[\text{CO}_2]_{\text{aq}} = (\text{CO}_2)_{\text{aq}} \approx (\text{CO}_2)_{\text{aq}} + (\text{H}_2\text{CO}_3) \quad (2.12)$$

d. h. $(\text{H}_2\text{CO}_3) \approx 0$; da K_0 (Gl. (2.2)) etwa gleich $2 \cdot 10^{-3}$ ist, liegt nur ein geringer Teil des CO_2 als Kohlensäure vor;

(Σ) ist definiert durch die CO_2 -Summenformel und entspricht dem DIC:

$$(\Sigma) \stackrel{\text{def.}}{=} (\text{CO}_2)_{\text{aq}} + (\text{HCO}_3^-) + (\text{CO}_3^{2-}) \quad (2.13)$$

Die Konzentrationen der im Wasser gelösten anorganischen Kohlenstoffverbindungen des DIC werden mit Hilfe der Gleichgewichtskonstanten der Kohlensäure-Dissoziation berechnet (s. (2.3) und (2.4)):

$$K_1 = \frac{(\text{H}^+) \cdot (\text{HCO}_3^-)}{(\text{CO}_2)_{\text{aq}}} \quad (2.14)$$

$$K_2 = \frac{(\text{H}^+) \cdot (\text{CO}_3^{2-})}{(\text{HCO}_3^-)} \quad (2.15)$$

Ersetzt man in der Beziehung (2.13) die Konzentrationen (HCO_3^-) und (CO_3^{2-}) durch (2.14) und (2.15) so ergibt sich

$$(\Sigma) = (\text{CO}_2)_{\text{aq}} \cdot \psi \quad (2.16)$$

mit

$$\psi = 1 + \frac{K_1}{(\text{H}^+)} + \frac{K_1 K_2}{(\text{H}^+)^2} \quad (2.17)$$

Die Einzelkonzentrationen des DIC werden dann unter Verwendung der Beziehung (2.14) und (2.17) wie folgt berechnet:

$$(\text{CO}_2)_{\text{aq}} = (\Sigma) \frac{1}{\psi} \quad (2.18)$$

$$(\text{HCO}_3^-) = \frac{(\Sigma) K_1}{(\text{H}^+)} \frac{1}{\gamma} \quad (2.19)$$

$$(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{(\Sigma) K_1 K_2}{(\text{H}^+)^2} \frac{1}{\gamma} \quad (2.20)$$

Die Einzelkonzentrationen lassen sich zum Teil nur näherungsweise bestimmen. Trägt man die Konzentrationen aller Kohlenstoffkomponenten gegen den P_H -Wert (berechnet aus (2.18) bis (2.20)) auf (vgl. Abb. 2.2), so ergibt sich unter Berücksichtigung der Tatsache, daß für "normale" Grundwässer mit einem P_H -Wert zwischen 8,2 und 4,35 zu rechnen ist, die CO_3^{2-} -Konzentration vernachlässigt werden kann. Damit geht Beziehung (2.13) über in:

$$(\Sigma) \approx (\text{CO}_2)_{\text{aq}} + (\text{HCO}_3^-) \quad (2.21)$$

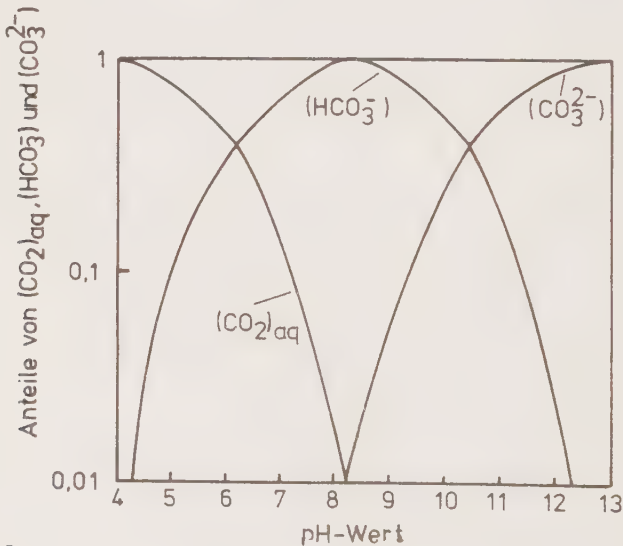


Abb. 2.2:

Anteil von $(\text{CO}_2)_{\text{aq}}$, (HCO_3^-) , und (CO_3^{2-}) bei 25°C in Abhängigkeit vom P_H -Wert der Lösung (berechnet nach (2.18) bis (2.20))

Damit ist es zur Bestimmung der im Wasser gelösten anorganischen Kohlenstoffkonzentrationen ($\text{CO}_{2\text{aq}}, \text{HCO}_3^-, \text{CO}_3^{2-}$) ausreichend, den P_H -Wert und eine Teilkonzentration zu messen und die restlichen Konzentrationen zu berechnen (s. Anhang I.). Zur Überprüfung der Meßdaten sollte jedoch das System durch weitere Meßwerte wie dem DIC, der Alkalität und weiteren Kohlenstoffteilkonzentrationen (z.B. dem freien CO_2) überbestimmt werden. Für die Bestimmung der Alkalität oder des m-Werts, der definiert durch:

$$A = m \stackrel{\text{def.}}{=} (\text{HCO}_3^-) + 2 (\text{CO}_3^{2-}) + (\text{H}^+) \quad (2.22)$$

ist meist nur die HCO_3^- -Konzentration in (2.22) von Bedeutung. Diese läßt sich direkt aus der Säurekapazität^{*)} bei P_H -Wert von 4,3 (SK 4,3) ableiten und ist für Ionenstärken $I < 8,3 \text{ mmol/l H}_2\text{O}$ angenähert gleich (SONTHEIMER et al. 1980):

$$(\text{HCO}_3^-) = m \approx (\text{SK} 4,3 - 0,05) \text{ mmol/l H}_2\text{O} \quad (2.23)$$

Bei Ionenstärken $8,3 < I < 34,1$ lautet das Korrekturglied $0,06 \text{ mmol/l H}_2\text{O}$ (SONTHEIMER et al. 1980).

*) Unter Säurekapazität SK versteht man die Stoffmenge Hydroniumionen, die ein bestimmtes Volumen Wasser aufnehmen kann, bis es einen bestimmten P_H -Wert erreicht hat. Analog ist die Definition der Basenkapazität BK, die das Aufnahmevermögen an Hydroxiden bis zu einem bestimmten P_H -Wert angibt.

Die Konzentration des freien CO_2 kann direkt aus der Basenkapazität^{*)} bei der Titration bis zu einem P_H -Wert von 8,2 (BK 8,2) abgeleitet werden:

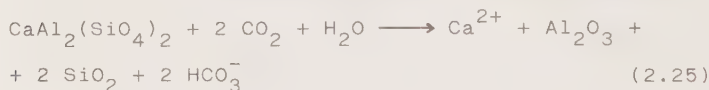
$$(\text{CO}_2)_{\text{aq}} \approx (-\text{BK } 8,2 + \Delta(I, T)) \text{ mMol/l H}_2\text{O} \quad (2.24)$$

Der Korrekturterm $\Delta(I, T)$ in (2.24) kann für DIC-Werte $< 10 \text{ mMol/l H}_2\text{O}$ praktisch vernachlässigt werden.

2.2.3 Weitere Möglichkeiten der Bildung von Bicarbonaten

Neben der in Abschn. 2.2.1 behandelten Auflösung von Erdalkalicarbonaten durch CO_2 können in der Natur auch noch andere Bildungsmechanismen für Bicarbonat auftreten. Diese sind z.B.:

- a) Verwitterung von Silikatgesteinen (VOGEL & EHHAULT 1963)

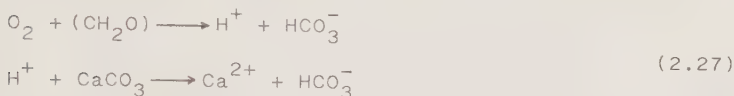


- b) Auflösung von Carbonaten durch Huminsäuren (VOGEL & EHHAULT 1963)

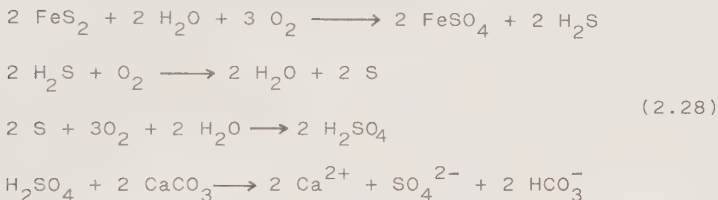


*) siehe Fußnote vorherige Seite

- c) Zersetzung von organischen Materialien durch freien Sauerstoff (BRINKMANN et al. 1959, PEARSON & HANSHAW 1970)



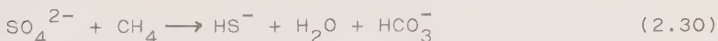
- d) Bildung von CO_2 durch Zersetzung schwefelhaltiger organischer Substanzen zu Schwefelwasserstoff oder Sulfid (MATTHESS 1973, SMITH et al. 1976)



- e) Reduktion von Nitrat und Zersetzung organischen Materials bei Sauerstoffkonzentration unter 0,5 mg/l H_2O (SANDER 1980)



- f) Reduktion von Sulfat bei Abwesenheit von freiem Sauerstoff (PEARSON & HANSHAW 1970)



Bei den genannten Prozessen stören die Prozesse, welche Ionen bilden (z.B. HS^- , Huminsäuren) und nicht dem Kalk-Kohlensäuresystem angehören bei der Bestimmung der verschiedenen Konzentrationen des DIC. Die modellmäßige Ermittlung des ^{14}C -Anfangsgehalts (s. Abschn. 1.1.3 und 1.1.4) kann so durch die Prozesse a) bis f) erheblich verfälscht werden. Erschwerend ist, daß dies nur im Prozeß a), und hier auch nur qualitativ, erkannt werden kann.

2.2.4 Mineralsättigungsindex

Der Sättigungsindex SI für ein betrachtetes Mineral beschreibt den Sättigungsgrad von Wässern mit diesem Mineral. Die Berechnung erfolgte mit Hilfe des sog. WATEQF-Programms (PLUMMER et al. 1976) über die Beziehungen:

$$SI = \log \frac{K(T_2)}{LP} \quad (2.31)$$

$$\log K(T_2) = \log K(T_1) - \frac{\Delta H}{1,986 \ln 10} \frac{(T_1 - T_2)}{T_1 T_2} \quad (2.32)$$

$$LP = [Me^{2+}][Anionen],$$

wobei

$K(T_2)$ = Löslichkeitskonstante bei der Wassertemperatur T_2 ,

$K(T_1)$ = Löslichkeitskonstante bei der Wassertemperatur T_1 ,

ΔH = Enthalpieänderung vom festen zum gelösten Zustand und

LP = Löslichkeitsprodukt bedeuten.

Die zur Berechnung des SI verwendeten Löslichkeitskonstanten $K(T_1)$ und die Enthalpieänderung ΔH können aus dem WATEQF-Programm übernommen werden.

2.3 Veränderung der Isotopengehalte des anorganischen Kohlenstoffs im Sicker- und Grundwasser

Zur Ermittlung des ^{14}C -Anfangsgehalts und seiner Veränderung muß neben der chemischen Veränderung der Kohlenstoffver-

bindungen im Wasser, in der Bodenluft und im Gestein auch der Kohlenstoffaustausch innerhalb dieser Verbindungen berücksichtigt werden. Das kann bei manchen Systemen mit Hilfe des stabilen Kohlenstoff-Istops ^{13}C (s. Abschn. 1.1.4) erkannt werden.

2.3.1 Betrachtungen zur Kohlenstoffisotopenfraktionierung im Sicker- und Grundwasserbereich

Die Komponenten des im Wasser gelösten anorganischen Kohlenstoffs DIC ($\text{CO}_2 \text{ aq}$, HCO_3^- , CO_3^{2-}) können mit dem Kohlenstoff des CO_2 in der Bodenluft der ungesättigten Zone und mit dem Gestein des Grundwasserleiters in Isotopenaustausch treten. Dabei kann davon ausgegangen werden, daß sich die einzelnen im Wasser gelösten Kohlenstoffkomponenten durch ihren Isotopengehalt unterscheiden (s. Abschn. 2.1). Beim Isotopenaustausch tritt dann eine temperaturabhängige Isotopenfraktionierung ein, deren Größe durch den Isotopentrennfaktor $\alpha_{1/2} = 1 + \epsilon_{1/2}$ zwischen den Kohlenstoffkomponenten 1 und 2 bestimmt wird (z. B. VOGEL et al. 1970). Die Isotopentrennung $\epsilon_{1/2}$ kann auch in die δ -Notation (s. Abschn. 1.1) übertragen werden:

$$\epsilon_{1/2} = (\alpha_{1/2} - 1) 1000 = \left(\frac{R_1}{R_2} - 1 \right) 1000 = (\delta_1 - \delta_2) \frac{1}{1 + \delta_2 / 1000} \quad (2.33)$$

$$\approx (\delta_1 - \delta_2)$$

wobei δ_1 und δ_2 die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der beiden Kohlenstoffkomponenten 1 und 2 bedeuten und R_1 bzw. R_2 das Verhältnis $^{13}\text{CO}_2 / ^{12}\text{CO}_2$ der Komponenten 1 bzw. 2 ist.

$\epsilon_{1/2}$ ist temperaturabhängig und wurde von mehreren Autoren (z. B. UREY 1947, VOGEL et al. 1970, MOOK et al. 1974, BOTTINGA 1968, BAERTSCH 1957, RHODE et al. 1965, EMRICH et al. 1970, RUBINSON & CLAYTON 1969) gemessen oder theoretisch berechnet. MOOK (1979) empfiehlt folgende Werte zu verwenden:

$$\epsilon_{\text{CO}_2\text{g}/\text{CO}_2\text{aq}} \stackrel{\text{def.}}{=} \delta_{\text{CO}_2\text{g}} - \delta_{\text{CO}_2\text{aq}} = -373/T + 0,19 \text{ ‰} \quad (2.34)$$

$$\epsilon_{\text{CO}_2\text{g}/\text{HCO}_3^-} \stackrel{\text{def.}}{=} \delta_{\text{CO}_2\text{g}} - \delta_{\text{HCO}_3^-} = -9483/T + 23,89 \text{ ‰} \quad (2.35)$$

$$\epsilon_{\text{Calzit}/\text{HCO}_3^-} \stackrel{\text{def.}}{=} \delta_{\text{Calzit}} - \delta_{\text{HCO}_3^-} = -4232/T + 15,1 \text{ ‰} \quad (2.36)$$

wobei T die absolute Temperatur in K ist.

Der Isotopenaustausch zwischen zwei Kohlenstoffkomponenten beeinflusst auch geringfügig das $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnis im Wasser. Der entsprechende Wert $\epsilon_{1/2}$ (^{14}C) für diesen Isotopenaustausch ergibt sich aus $\epsilon_{1/2}$ nach einer empirischen Beziehung (CRAIG 1954):

$$\epsilon_{1/2} (^{14}\text{C}) \approx 2 \epsilon_{1/2} (\text{‰ modern}) \quad (2.37)$$

Entsprechend (2.33) kann $\epsilon_{1/2}$ durch die ^{14}C -Gehalte A_1 und A_2 der Komponente 1 und Komponente 2 ausgedrückt werden:

$$\epsilon_{1/2} \approx 10 \cdot (A_1 - A_2) \text{ ‰ modern} \quad (2.38)$$

2.3.2 Berechnung des $\delta^{13}\text{C}$ -Wertes einer Wasserprobe

Der $\delta^{13}\text{C}$ -Wert des im Wasser gelösten anorganischen Kohlenstoffs wird durch zwei Grenzfälle gekennzeichnet:

Steht das Wasser in engem Kontakt mit einer CO_2 -Quelle, wie z. B. beim Durchsickern der ungesättigten Zone, so spricht man von einem offenen System. Besteht kein Kontakt des Wassers mit einer CO_2 -Quelle, wie dies i. a. im Grundwasser der Fall ist, so liegt ein geschlossenes System vor. Stark CO_2 -haltige Mineralwässer sind daher keine geschlossenen Systeme (vgl. WOLF 1980).

Im offenen System ergibt sich der ^{13}C -Gehalt des Wassers (δ_{Σ}) durch Isotopenaustausch zwischen dem CO_2 des Bodengases CO_{2g} und dem im Wasser gelösten CO_{2aq} bzw. HCO_3^- :

$$\delta_{\Sigma} = \frac{1}{(\Sigma)} ((\text{CO}_2)_{aq} (\delta_g - \epsilon_{g/aq}) + (\text{HCO}_3^-) (\delta_g - \epsilon_{g/\text{HCO}_3^-})), \quad (2.39)$$

wobei δ_g der ^{13}C -Gehalt des CO_{2g} und $\epsilon_{g/aq}$ bzw. $\epsilon_{g/\text{HCO}_3^-}$ die Isotopentrennungen (2.34, 2.35) für die im Index genannten Komponenten.

Der ^{14}C -Gehalt des Wassers ist dem des Bodengases ähnlich. Die Kohlenstoffisotopengehalte des aufgelösten Gesteins haben keinen merklichen Einfluß auf die Kohlenstoffisotopengehalte des Wassers (DEINES et al. 1974).

Im geschlossenen System sind die Isotopengehalte des DIC zunächst durch die stöchiometrischen Verhältnisse gegeben (INGERSON & PEARSON 1964):

$$\delta_{\Sigma} = \frac{1}{(\Sigma)} ((\text{CO}_2)_{\text{aq}} \delta_g + 0,5(\text{HCO}_3^-)(\delta_g + \delta_G)) \quad (2.40)$$

$$A_o = \frac{1}{(\Sigma)} ((\text{CO}_2)_{\text{aq}} A_g + 0,5(\text{HCO}_3^-)(A_g + A_G)) \quad (2.41)$$

wobei δ_{Σ} der $\delta^{13}\text{C}$ -Wert der Wasserprobe, δ_g und δ_G die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des Bodengas- CO_2 und des Gesteins, A_o der ^{14}C -Anfangsgehalt der Wasserprobe, A_g und A_G die ^{14}C -Gehalte des Bodengas- CO_2 bzw. des Gesteins sind. Dabei wird angenommen, daß das Bodengas- CO_2 mit dem Wasser von der ungesättigten Zone in die gesättigte Zone transportiert wird. Der ^{14}C -Anfangsgehalt wird bei reiner $\delta^{13}\text{C}$ -Betrachtung durch Gl. (1.6) wiedergegeben.

Zur Bestimmung von δ_{Σ} und A_o müssen demnach die Isotopengehalte des Bodengases und des Gesteins bekannt sein. Dabei kann angenommen werden, daß sich der Bicarbonatgehalt zu gleichen Teilen aus Gesteins- und CO_2 -Kohlenstoff zusammensetzt.

δ_{Σ} erfährt eine kleine Änderung, falls beim Lösen des CO_2 im Wasser eine Isotopenfraktionierung eintritt:

$$\delta_{\Sigma} = \frac{1}{(\Sigma)} ((\text{CO}_2)_{\text{aq}} (\delta_g - \xi_{g/\text{aq}}) + 0,5(\text{HCO}_3^-)(\delta_g - \xi_{g/\text{aq}} + \delta_G)) \quad (2.42)$$

wobei $\xi_{g/\text{aq}}$ die nach (2.34) berechnete Isotopentrennung zwischen dem CO_2 im Bodengas und dem im Wasser ist. Ein Isotopenaustausch zwischen Gesteinscarbonat und dem DIC tritt auf, falls das Kohlenstoff-Reservoir im Gestein (und in der Gasphase) wesentlich grösser ist als in der gelösten Phase. Die bis zur Gleichgewichtseinstellung ablaufende Reaktion ergibt dann schließlich:

$$\delta_{\Sigma} = \frac{1}{(\Sigma)} ((\text{CO}_2)_{\text{aq}} (\xi_{g/\text{aq}} - \xi_{g/\text{HCO}_3^-} + \xi_{G/\text{HCO}_3^-}) + (\text{HCO}_3^-)(\xi_{G/\text{HCO}_3^-}) + \delta_G$$

wobei $\epsilon_{g/aq}$, ϵ_{g/HCO_3^-} und ϵ_{g/HCO_3^-} nach (2.34) bis (2.36) bestimmt sind.

Im Isotopengleichgewicht geht in diesem Fall die ^{14}C -Konzentration im Wasser gegen Null, da dann das gesamte ^{14}C im Wasser gegen fossilen Kohlenstoff in dem Gestein ausgetauscht ist.

2.4 Modellüberlegungen zur Bestimmung des Anfangsgehalts von Kohlenstoff-14

Um der in einer Grundwasserprobe gemessenen ^{14}C -Konzentration ein Wasseralter zuordnen zu können, ist es nötig, neben der hydraulischen Modellvorstellung über die Strömung des Grundwassers (s. Anhang V) die Änderung der ^{14}C -Anfangskonzentration A_0 durch chemische Reaktionen und Isotopeneffekte zu berücksichtigen. Hierzu müssen zunächst die in Abschn. 1 erwähnten Isotopenaustauschmodelle von MOOK (1972, 1976) und von FONTES & GARNIER (1979) näher erläutert werden. Anschließend wird ein eigener Vorschlag zur Bestimmung von A_0 gebracht.

Isotopenaustauschmodelle

Grundlage der Isotopenaustauschmodelle ist die Isotopenfraktionierung beim Übertritt einer Kohlenstoffphase in eine andere (s. auch Abschn. 2.3). MOOK (1972, 1976) versuchte mit Hilfe der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von Bodengas, Gestein und Probe, und der Trennfaktoren zwischen den Kohlenstoffphasen sowie der $\text{CO}_{2\text{aq}}$ - und HCO_3^- -Konzentrationen einen möglichen Kohlenstoffaustausch im Grundwassereinzugsgebiet (offenes oder teilweise offenes System) zu erfassen. Dieses Lösungs-Austausch-Modell setzt voraus:

- a) Die Reaktionspartner der Beziehung (1.2) sind die einzigen Kohlenstoffquellen für das im Wasser gelöste CO_2 .

- b) Zwischen dem im Wasser gelösten Carbonat und der Gesteinsmatrix findet kein Austausch statt.
- c) Der P_H -Wert wird nur vom Kalklösungsprozeß bestimmt.
- d) Das betrachtete Grundwasser ist kein Mischwasser mit verschiedenen Alterskomponenten.

Bei jedem Mineralisationsprozeß sowohl in der gesättigten, wie auch in der ungesättigten Zone stellt sich ein Gleichgewicht zwischen dem im Wasser gelösten CO_2 und dem Bicarbonat ein. MOOK erhält so den ^{14}C -Anfangsgehalt:

$$A_o = (((CO_2)_{aq} + 0,5(HCO_3^-))A_g + 0,5(HCO_3^-)A_G + (A_g(1 - 2\xi_{g/HCO_3^-}/10^3) \cdot 0,5(A_g + A_G)) \cdot \frac{(\sum \delta_{\Sigma} - (CO_2)_{aq} \delta_g + 0,5(HCO_3^-)(\delta_g + \delta_G))}{\delta_g - \xi_{g/HCO_3^-} - (1 - \delta_g/10^3) - 0,5(\delta_g + \delta_G)}) / \Sigma \quad (2.44)$$

Die ersten beiden Terme beziehen sich dabei auf Lösung von Kalk ohne Gasaustausch, während der 3. Term den Kohlenstoffisotopenaustausch zwischen Bodengas und Wasser beschreibt.

Im Gegensatz zum Modell von MOOK, das nur einen Isotopenaustausch zwischen dem CO_2 der Bodenluft und dem gelösten Kohlenstoff berücksichtigt, wird beim Modell von FONTES&GARNIER (1979) zusätzlich ein Austausch zwischen dem im Wasser gelösten Kohlenstoff und dem Gesteinscarbonat (geschlossenes System) in Betracht gezogen. Bei diesem Modell wird vorausgesetzt, daß der anorganische Kohlenstoff durch Auflösung von Erdalkalicarbonaten ins Grundwasser gelangt. Dabei muß noch mitberücksichtigt werden:

- a) Die Auflösung von Gips liefert zusätzlich Ca -Ionen.

b) Durch Kationenaustausch können zusätzlich Alkaliionen anstelle von Erdalkaliionen in Lösung gehen.

c) Natriumcarbonate können zusätzlich ausfallen (bei hohen Konzentrationen und/oder P_H -Werten).

Unter Berücksichtigung der im Wasser gelösten Hauptionen wird deshalb der im Wasser gelöste anorganische Gesteinskohlenstoff (C_G) durch die Ionenbilanzgleichung ermittelt:

$$(C_G) = (Ca^{2+}) + (Mg^{2+}) - (SO_4^{2-}) + \\ + 1/2 ((Na^+) + (K^+) - (Cl^-) - (NO_3^-)) \quad (2.45)$$

$$2 (Ca^{2+}) + 2 (Mg^{2+}) + (Na^+) + (K^+) = \\ = 2 (SO_4^{2-}) + (HCO_3^-) + 2 (CO_3^{2-}) + (Cl^-) + (NO_3^-) \quad (2.46)$$

Aus den Beziehungen (2.45) und (2.46) ergibt sich dann (C_G) zu:

$$(C_G) = \frac{2 (CO_3^{2-}) + (HCO_3^-)}{2} = (Ca^{2+}) + (Mg^{2+}) - (SO_4^{2-}) + \\ + \frac{((Na^+) + (K^+) - (Cl^-) - (NO_3^-))}{2} \quad (2.47)$$

Ein möglicher Isotopenaustausch, der im Gegensatz zur MOOK-schen Vorstellung nicht im Isotopengleichgewicht verlaufen muß, wird nur an den Endgliedern der Isotopenreaktion betrachtet, nämlich am Bodengas- CO_2 und am Gesteinscarbonat. Der Kohlenstoffaustausch mit dem Bodengas ergibt sich so zu:

$$\delta_{\Sigma}(\Sigma) = ((C_G) - q) \delta_G + ((\Sigma) - (C_G)) \delta_g + q(\delta_g - \epsilon_{g/G}); \quad (2.48)$$

entsprechend gilt für den Kohlenstoffaustausch mit dem

Gesteinscarbonat:

$$\delta_{\Sigma}(\Sigma) = (C_G)\delta_G + ((\Sigma) - (C_G) - q) \delta_g + q(\delta_G + \epsilon_{g/G}) \quad (2.49)$$

wobei q und q' die mit dem Bodengas- CO_2 bzw. mit dem Gesteinscarbonat ausgetauschten Kohlenstoffmengen angeben. Aus (2.48) und (2.49) folgt:

$$q = - \frac{\delta_{\Sigma}(\Sigma) - (C_G)\delta_G - ((\Sigma) - (C_G))\delta_g}{\delta_G - \epsilon_{g/G} - \delta_g} \quad (2.50)$$

Für $q > 0$ resultiert ein überwiegender Kohlenstoffaustausch mit dem Bodengas, für $q < 0$ ein solcher mit dem Gesteinscarbonat.

Nun kann auch A_0 analog zu den Gln. (2.48) und (2.49) berechnet werden:

$$A_0 = \frac{1}{\Sigma} ((C_G)A_G + ((\Sigma) - (C_G))A_g + q(A_g - 0,2\epsilon_{g/G} - A_G)) \quad (2.51)$$

Aus (2.50) und (2.51) folgt:

$$A_0 = \frac{1}{\Sigma} ((\Sigma) - (C_G)) \delta_g + (C_G - 0,2\epsilon_{g/G} - A_G) \cdot \frac{\Sigma \delta_G - (C_G)\delta_G - ((\Sigma) - (C_G))\delta_g}{\delta_G - \epsilon_{g/G} - \delta_g} \quad (2.52)$$

Beide vorangehend besprochenen Modelle ergeben fehlerhafte Korrekturen für A_0 , wenn δ_g gegen $(\xi_{g/G} + \delta_g)$ bzw. gegen $(\xi_{g/HCO_3^-} + \delta_g)$ geht. Dies kann in ariden Gebieten, in denen $\delta^{13}C_g \approx -12\text{‰}$, aber auch in humiden Gebieten mit relativ niedrigen ^{13}C -Gesteinswerten ($\delta^{13}C_g \approx -8\text{‰}$) eintreten. Außerdem ist nicht geklärt, ob eine ^{13}C -Isotopentrennung Gas-Bicarbonat (ξ_{g/HCO_3^-}) bzw. Gas-Gestein ($\xi_{g/G}$) bis zum Gleichgewicht abläuft. Bei diesen Fraktionierungen treten neben der rein physikalisch ablaufenden Reaktion noch mehrere chemische Reaktionen auf.

Um diese Schwierigkeiten zu umgehen, wird in dieser Arbeit der ^{14}C -Anfangsgehalt A_0 folgend ermittelt:

Aus den wasserchemischen Analysenwerten für $(CO_2)_{aq}$, (HCO_3^-) und der Temperatur sowie den $\delta^{13}C$ -Werten der Wasserprobe und des Bodengases wird der ^{13}C -Gehalt des Gesteins nach (2.40) oder (2.42) unter Annahme eines Isotopengleichgewichts zwischen dem im Wasser gelösten CO_2 und dem Bodengas- CO_2 berechnet. Bei Nichtübereinstimmung ($\pm 2\text{‰}$) zwischen berechnetem und gemessenem $\delta^{13}C$ -Gesteinswert, d. h. bei Abweichungen, die größer als $2 \delta^{13}C\text{‰}$ sind, muß auf eine Erniedrigung von A_0 durch Isotopenaustausch geschlossen werden, falls folgende Tatsachen ausgeschlossen werden können:

- Das angenommene Grundwassereinszugsgebiet ist nicht zutreffend, d. h. die angenommenen δ_g -Werte sind falsch.
- Das beprobte Grundwasser stammt aus infiltriertem Wasser von Flüssen oder Bächen, hat also seinen Kohlenstoff mit der Atmosphäre ausgetauscht.
- Es hat eine Entgasung von CO_2 ohne begleitende Carbonatausfällung stattgefunden.

Falls dies alles ausgeschlossen werden kann, wird der Isotopenaustausch, d. h. die Erniedrigung von A_0 durch einen "Verdünnungsfaktor" B ausgedrückt:

$$B = \frac{\delta_{\Sigma(\text{gemessen})} - \delta_{\Sigma(\text{voller Austausch})}}{\delta_{\Sigma(\text{ohne Austausch})} - \delta_{\Sigma(\text{voller Austausch})}}, \quad (2.53)$$

wobei $\delta_{\Sigma(\text{voller Austausch})}$ und $\delta_{\Sigma(\text{ohne Austausch})}$ aus (2.43) und (2.42) bzw. (2.40) berechnet werden.

Der ^{14}C -Anfangsgehalt kann dann im einfachsten Fall, nämlich dann, wenn sich das Verhältnis $(\text{CO}_2)_{\text{aq}} / (\text{HCO}_3^-)$ vor und nach dem Austausch nicht wesentlich ändert, aus dem für das einfache Chemiemischungsmodell geltenden $A_0(\text{Chemie})$ berechnet werden:

$$A_0 = B \cdot A_0(\text{Chemie}) \quad (2.54)$$

2.5 Beispiele für physikalisch und chemisch bedingte Änderungen der Kohlenstoffisotopengehalte im Wasser

Im folgenden werden die in den vorangegangenen Abschnitten dargestellten Beziehungen durch realistische Zahlenwerte veranschaulicht. Hierbei werden folgende Fälle betrachtet:

- Entgasung von CO_2 ohne begleitende Carbonatausfällung
- Entgasung mit Carbonatausfällung im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht
- Auflösung von Sulfatgestein im geschlossenen System
- Ionenaustausch
- Kohlenstoffisotopenaustausch

Zur Berechnung der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte wird die Gültigkeit von (2.42) vorausgesetzt, d. h. die einzelnen im Wasser gelösten Kohlenstoffkomponenten befinden sich zueinander im Isotopengleichgewicht und der Unterschied im ^{14}C -Gehalt zwischen den einzelnen gelösten Komponenten kann vernachlässigt werden. Die verwendeten Meßdaten entsprechen Werten, wie sie z.B. im Untersuchungsgebiet Fränkisches Albvorland (s. Abschn.4) gefunden wurden. Die im folgenden mit berechnet (ber.) bezeichneten Werte sind nach den angegebenen ^{14}C -Modellen oder Beziehungen berechnet, die mit erwartet (erw.) bezeichneten Werte sind nach den in den einzelnen Beispielen angenommenen Beziehungen berechnete Werte. Sie sollten den gemessenen Werten ähnlich sein.

Beispiel 1:

Entgasung von CO_2 ohne begleitende Carbonatausfällung.

Eine Entgasung von CO_2 ohne Carbonatausfällung kann bis zur Sättigung von Calcit oder Dolomit stattfinden. Beim Austritt des im Wasser gelösten CO_2 ändert sich der P_{H^-} , der P_{CO_2} -Wert, die Sättigungsindices für Calcit und Dolomit sowie der $\delta^{13}\text{C}$ -Wert, während der zu erwartende ^{14}C -Gehalt ($^{14}\text{C}_{\text{erw.}}$) gleich bleiben sollte.

Bei der Berechnung der Isotopenwerte wird hier vorausgesetzt:

- Das Wasser steht vor der Entgasung im Isotopengleichgewicht zwischen gelöstem CO_2 und HCO_3^- .
- Das entgaste CO_2 hat die gleiche Isotopenzusammensetzung wie gelöstes CO_2 , d. h. die Entgasungszeit ist gegenüber der Relaxationszeit für das Gleichgewicht gering.

Damit ergibt sich mit (2.34) und (2.35) für den $\delta^{13}\text{C}$ -Wert $\delta\uparrow$ des aus dem Wasser entgasenden CO_2 :

$$\delta\uparrow = \delta_{\Sigma \text{ e.v.E.}} + \frac{(\text{HCO}_3^-)}{(\Sigma)} \varepsilon_{\text{aq/HCO}_3^-} \quad (2.55)$$

wobei $\delta_{\Sigma \text{ e.v.E.}}$ der erwartete $\delta^{13}\text{C}$ -Wert des Wassers vor der Entgasung sein sollte; für den $\delta^{13}\text{C}$ -Wert nach der Entgasung gilt dann:

$$\delta_{\Sigma \text{ e.n.E.}} = \frac{1}{(\Sigma)_{\text{n.E.}}} ((\Sigma) \delta_{\Sigma \text{ e.v.E.}} - ((\text{CO}_2) \delta\uparrow)_{\text{CO}_2}) \quad (2.56)$$

Die in Abb. 2.3 und 2.4 bzw. Tab. 2.3 und 2.4 dargestellten Beispiele zeigen, daß die Entgasung von CO_2 nur in manchen Fällen durch ^{13}C -Messungen zu erkennen ist. Die zu erwartenden und die berechneten $\delta^{13}\text{C}$ -Werte im Wasser sowie im entgasen CO_2 sind dabei unabhängig von der Anzahl der Entgasungsschritte. Sie sind aber abhängig von den Konzentrationen des unentgasen Wassers an CO_2 , HCO_3^- und ^{13}C . Aus dem $\delta^{13}\text{C}$ -Wert des gelösten CO_2 kann jedoch mit Hilfe von (2.55) und (2.56), falls kein Isotopenaustausch zwischen Bodengas- CO_2 , Gestein und im Wasser gelösten HCO_3^- auftritt, diese Zusammensetzung berechnet werden.

$$2(\text{CO}_2)_{\text{aq v.E.}}^2 \delta \uparrow + (\text{CO}_2)_{\text{aq v.E.}} (\sum)_{\text{n.E.}} \delta_{\text{e.n.E.}} - (\text{HCO}_3^-) \delta \uparrow +$$

$$+ (\text{HCO}_3^-) \xi_{\text{aq/HCO}_3^-} - (\text{CO}_2)_{\text{aq n.E.}} \delta \uparrow + (\sum)_{\text{n.E.}} (\text{HCO}_3^-) \delta_{\text{e.n.E.}} +$$

$$+ (\text{HCO}_3^-)^2 (\xi_{\text{aq/HCO}_3^-} - \delta \uparrow) - (\text{CO}_2)_{\text{aq n.E.}} (\text{HCO}_3^-) \delta \uparrow = 0 \quad (2.57)$$

$$(\text{CO}_2)_{\text{aq v.E.}} = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} \quad (2.58)$$

wobei $b^2 - 4ac \geq 0$ (reelle Lösung)

$$a = 2 \cdot \delta \uparrow$$

$$b = (\sum)_{\text{n.E.}} \delta_{\text{e.n.E.}} - (\text{HCO}_3^-) \delta \uparrow + (\text{HCO}_3^-) \xi_{\text{aq/HCO}_3^-} - (\text{CO}_2)_{\text{aq n.E.}} \delta \uparrow$$

$$c = (\sum)_{\text{n.E.}} (\text{HCO}_3^-) \delta_{\text{e.n.E.}} + (\text{HCO}_3^-)^2 (\xi_{\text{aq/HCO}_3^-} - \delta \uparrow) - (\text{CO}_2)_{\text{aq n.E.}} (\text{HCO}_3^-) \delta \uparrow$$

Diese Korrektur scheitert in der Praxis allerdings meist an der nicht genügend genauen Bestimmung der Parameter von (2.57).

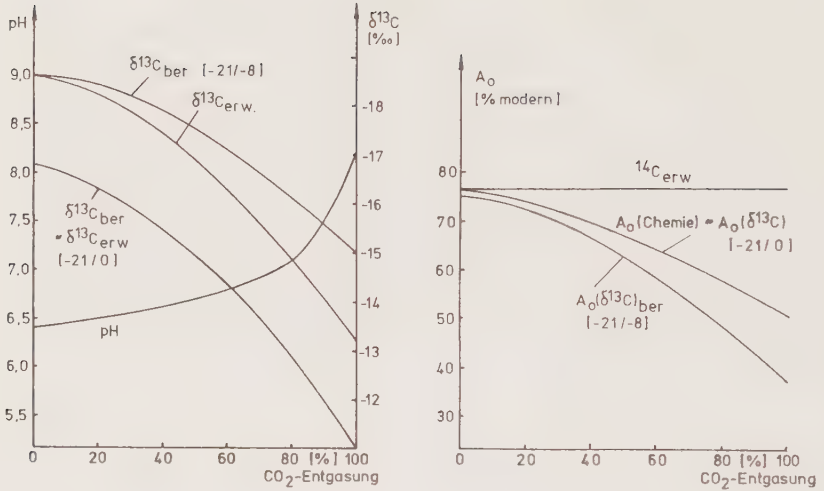


Abb. 2.3:

Änderung des pH -Werts (berechnet) und der Isotopengehalte bei Entgasung von CO_2 , Meßwert: Brunnengarten (77), (s. Tab. 2.3). $A_0(\delta^{13}\text{C}) = A_0$ (Isotopenmischungsmodell). In eckigen Klammern sind die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von Bodengas- CO_2 bzw. Gestein angegeben.

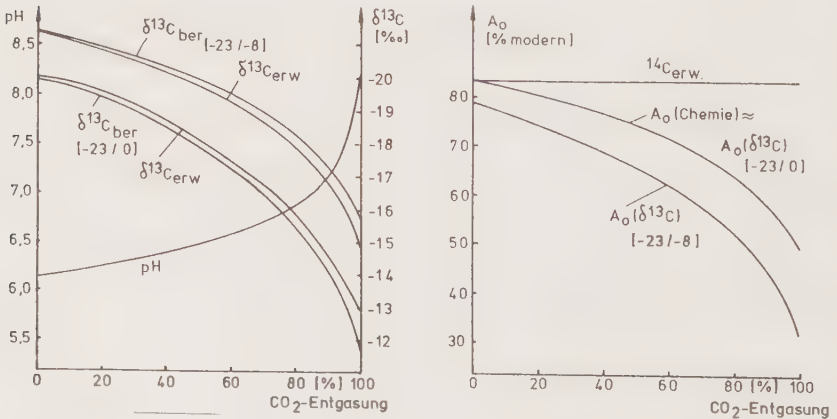


Abb. 2.4:

Änderung des pH -Werts (berechnet) und der Isotopengehalte bei Entgasung von CO_2 aus einer Grundwasserprobe, Meßwert: Brunnen Heideck 2 (55) (s. Tab. 2.4). $A_0(\delta^{13}\text{C}) = A_0$ (Isotopenmischungsmodell). In eckigen Klammern sind die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von Bodengas- CO_2 bzw. Gestein angegeben.

Tabelle 2.3: Änderung der chemischen Zusammensetzung und Isotopengehalte bei einer Entasung von CO₂ aus Grundwasserproben (Original: Meßwerte des Brunnens Wendeinstein, alter Brunnen (77) (s. Anhang VI, Tab. 3)) $A_0(\delta^{13}C) = A_0$ (Isotopenmischungsmodell)

$\delta^{13}C$ -Gas	P_H	$\log P_{CO_2}$ (atm)	HCO_3^- (mmol/l H_2O)	CO_2 an (mmol/l H_2O)	$SI_{Dol.}$	$SI_{Calc.}$	$\delta^{13}C$ (‰)		ber. org.	Chemie	A_0 (‰ modern)	$\delta^{13}C_{org}$ (‰)	$\frac{\delta^{13}C_{org}}{\delta^{13}C_{terr.}}$		
							ber.	erw.							
$\delta^{13}C$ -Gestein							-21	-21	-21		-21	-21			
							0	0	-8		0	-8			
							2.42	2.56	2.42	2.56	1.4	1.6	1.6		
	1)	8.12	-3.039	2.42	0.05	-0.03	-0.06	11.2	11.4	13.4	50.8	48.8	77.9	75.8	
	2) Original	7.92	-2.835	2.42	0.08	-0.42	-0.25	-11.4	-11.6	-15.2	-13.5	51.4	52.2	38.9	75.8
	3)	7.06	-1.975	2.42	0.58	-2.14	-1.11	-13.2	-13.3	-16.4	-15.2	59.6	60.1	51.1	75.8
	4)	6.79	-1.705	2.42	1.08	-2.68	-1.38	-14.5	-14.6	-17.2	-16.5	63.4	65.8	59.9	75.8
5)	6.63	-1.539	2.42	1.58	-3.01	-1.55	-15.4	-15.5	-17.9	-17.4	69.7	70.0	66.6	75.8	
6)	6.51	-1.420	2.42	2.08	-3.25	-1.67	-16.2	-16.2	-18.3	-18.1	73.1	73.2	71.5	75.8	
7) Ausgang	6.41	-1.326	2.42	2.58	-3.44	-1.76	-16.8	-16.8	-18.7	-18.7	75.8	75.9	75.7	75.8	
7) 2)	7.02	-2.835	2.42	0.08	-0.42	-0.25	-11.4	-11.6	-15.2	13.5	51.4	52.2	38.9	75.8	
3)	7.92	-2.835	2.42	0.08	-0.42	-0.25	-11.4	-11.5	-15.2	-14.7	51.4	51.8	47.1	59.6	
4)	7.92	-2.835	2.42	0.08	-0.42	-0.25	-11.4	-11.5	-15.2	-14.2	51.4	52.0	44.0	65.4	

Tabelle 2.4: Änderung der chemischen Zusammensetzung und Isotopengehalte bei der Entgasung von CO₂ aus Grundwasserproben (Original: Meßwerte des Brunnens Heideck 2 (55) (s. Anhang V, Tab. 3)) $A_0(\delta^{13}C) = A_0$ (Isotopenmischungsmodell)

	P_H	$\log P_{CO_2}$ (atm)	HCO_3^- (mmol/l H_2O)	$SI_{Dol.}$	SI_{Calc}	$\delta^{13}C$ (‰)		A_0 (‰ modern)		$\delta^{13}C_{org}$	$\frac{\delta^{13}C_{org}}{\delta^{13}C_{terr.}}$							
						ber.	erw.	ber.	erw.									
$\delta^{13}C$ -Gas						-23	-23	-23	-23									
$\delta^{13}C$ -Gestein						0	0	-8	0	0	-8							
Berechnet nach Gleichung						2.42	2.56	2.42	2.56	1.4	1.6							
Original:	6,15	-1,734	0,52	1,01	-5,46	-2,45	-20,0	-20,4	-21,4	83	87,9	79,4	83	-23,7	-25,1	1,00	1,00	
	6,38	-1,980	0,52	0,60	-5,01	-2,23	-18,5	-18,7	-20,4	-20,3	76,8	76,7	69,2	83	-23,7	-25,1	1,01	0,91
	6,68	-2,261	0,52	0,30	-4,41	-1,93	-16,5	-16,8	-19,0	-18,8	58,3	68,4	57,8	83	-23,7	-25,1	1,02	0,89
	7,15	-2,738	0,52	0,10	-3,45	-1,45	-14,0	-14,6	-17,4	-16,7	58,0	58,0	44,1	83	-23,7	-25,1	1,05	0,84
	7,46	-3,125	0,52	0,05	-2,85	-1,15	-13,1	-13,8	-16,8	-16,0	54,3	57,4	39,2	83	-23,7	-25,1	1,06	0,82
	7,85	-3,437	0,52	0,02	-2,05	-0,75	-12,5	-13,3	-16,3	-15,5	51,7	55,1	35,8	83	-23,7	-25,1	1,06	0,82

Beispiel 2:

Entgasung mit Carbonatfällung im Kalk-Kohlensäuregleichgewicht

Ein im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht befindliches Wasser kann durch Änderung des CO_2 -Partialdruckes oder durch Änderung der Wassertemperatur eine CO_2 -Entgasung mit anschließender Ausfällung von Carbonat erfahren. Eine Entgasung durch Partialdruckänderung ist auf oberflächennahe Grundwasserleiter und Grundwasseraustrittsstellen (Brunnen, Quellen) beschränkt. Ein geothermischer Temperaturanstieg längs des Grundwasserfließweges führt zu einer Änderung des Löslichkeitsproduktes und kann somit zur Entgasung und Kalkausfällung führen.

Im Beispiel der Abb. 2.5 und der Tab. 2.5 tritt keine Änderung des ^{14}C -Gehalts auf. Die nach dem einfachen Chemiemischungsmodell (A_0 (Chemie)) sowie nach dem Isotopenmischungsmodell (A_0 ($\delta^{13}\text{C}$)) berechneten ^{14}C -Anfangsgehalte differieren von den erwarteten Werten nur geringfügig und können somit vernachlässigt werden. Ebenso tritt zwischen berechnetem und erwartetem $\delta^{13}\text{C}_\Sigma$ nur ein geringer Unterschied auf. Es besteht auch kein Unterschied, ob der Entgasungs- und Ausfällungsprozeß in einem oder mehreren Schritten durchgeführt wird.

Der $\delta^{13}\text{C}$ -Wert des aus dem Wasser entgastem CO_2 und der nach der Entgasung erwartete $\delta^{13}\text{C}$ -Wert des DIC $\delta_{\Sigma \text{e.n.E.}}$ wird wie im Beispiel 1 berechnet. Der $\delta^{13}\text{C}$ -Wert des ausgefallenen Carbonats, $\delta_{\text{MeCO}_3 \downarrow}$, wird nach folgender Beziehung ermittelt:

$$\delta_{\text{MeCO}_3 \downarrow} = \delta_{\Sigma \text{e.v.F.}} - \frac{(\text{CO}_2)_{\text{aq}}}{(\Sigma)} \epsilon_{\text{aq/MeCO}_3} + \frac{(\text{HCO}_3^-)}{(\Sigma)} \epsilon_{\text{MeCO}_3/\text{HCO}_3^-}, \quad (2.59)$$

wobei $\delta_{\Sigma \text{e.v.F.}}$ der erwartete $\delta^{13}\text{C}$ -Wert des DIC vor der Fällung und $\epsilon_{\text{aq/MeCO}_3}$ sowie $\epsilon_{\text{MeCO}_3/\text{HCO}_3^-}$ die nach (2.34) bis (2.36) berechneten Isotopenanreicherungen sind. Nach der Carbonatfällung (n.F.) wird der erwartete $\delta^{13}\text{C}$ -Wert

des DIC $\delta_{\Sigma e.n.F.}$ wie folgt ermittelt:

$$\delta_{\Sigma e.n.F.} = \frac{((\Sigma)_{v.F.} \delta_{\Sigma e.F.}) - ((HCO_3^-)_{v.F.} - (HCO_3^-)_{n.F.}) \delta_{MeCO_3}}{(\Sigma)_{n.F.}} \quad (2.60)$$

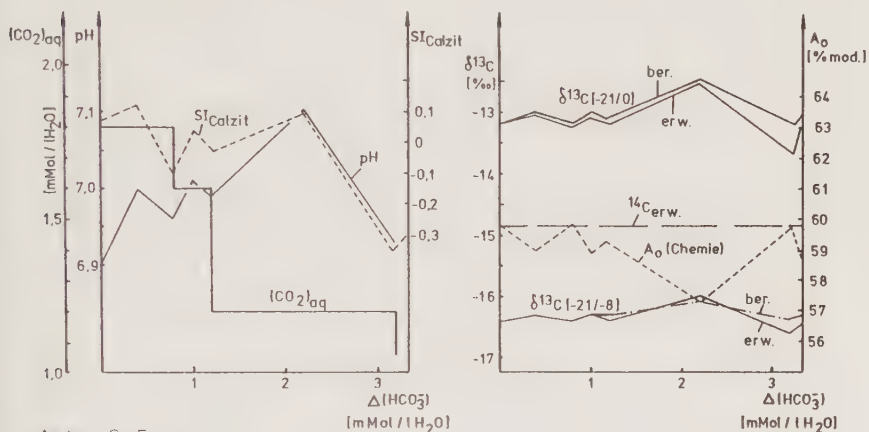


Abb. 2.5:

Änderung der chemischen Zusammensetzung und Isotopengehalte bei schrittweiser Entgasung von CO_2 und Ausfällung von $CaCO_3$ und somit Verringerung des Bicarbonatgehalts (ΔHCO_3^-) aus Grundwasserproben. Meßwert: Brunnen 3 Jura-Schwarzach-Thalach-Gruppe (41) (s. Tab. 2.5). In eckigen Klammern sind die $\delta^{13}C$ -Werte von Bodengas- CO_2 und Gestein angegeben.

Beispiel 3:

Auflösung von Sulfatgestein im geschlossenen System

Im Beispiel der Abb. 2.6 und Tab. 2.6 wird ein geschlossenes System angenommen, in dem ein mit Calzit und Dolomit gesättigtes sulfatfreies Wasser durch ein gipshaltiges Milieu fließt. Dabei soll sich der P_{CO_2} -Wert nicht ändern und die Gipsauflösung bis zu einem Sättigungsindex von -0,46 in einem Schritt und anschließend Calzitfällung und Dolomitlösung stattfinden. Durch die Gipsauflösung befindet sich im Wasser ein hoher Überschuß an Ca-Ionen, der sich in einer Übersättigung von Calzit und Dolomit ausdrückt. Bei Ausfällung von Calzit werden die Ca-Ionen reduziert, was eine Untersättigung von Dolomit zur Folge hat. Durch diese Auflösungs- und Ausfällungsprozesse findet eine Verdünnung des ^{14}C im Wasser mit gleichzeitiger Veränderung zu höheren ^{13}C -

Tabelle 2.3: Änderung der chemischen Zusammensetzung und Isotopengehalte bei schrittweiser
 Entgasung von CO_2 und Ausfällung von CaCO_3 aus Grundwasserproben
 Original: Meßwerte des Brunnens 3 Jung-Schwarzach-Thalbach-Gr. (41) (s. Anhang
 V, Tab. 13³)
 A_0 ($\delta^{13}\text{C}$) = A_0 (Isotopenmischungsmodelle)

$\delta^{13}\text{C}$ -Gas	P_H	$\log P_{\text{CO}_2}$ (atm)	Ca (mmol/l)	Mg (mmol/l)	HCO_3^- (mmol/l)	H_2O (mmol/l)	HCO_3^- (mmol/l)	Si_{Dol}	Si_{Calz}	Si_{Gips}	$\delta^{13}\text{C}$ (‰) ber.	erw.	ber.	erw.	A_0 (‰ mod.) chem.	$\delta^{13}\text{C}_{\text{Gas}}$ fäll.	HCO_3^-
$\delta^{13}\text{C}$ -Gestein																	
Berechnet nach Gleichung																	
Original	7,02	-1,596	2,0	1,05	1,06	4,05	0,62	0,28	-1,299		-13,0		16,3		58,8		
Ausgangswert	6,95	-1,32	3,5	1,75	2,00	8,2	-0,14	0,0	-1,11		-13,2	13,0	-16,4	16,4	58,8	50,6	59,8
1. Entgasung	7,00	-1,366	3,5	1,05	1,80	8,2	-0,05	-0,12	-1,45		-13,0	-13,05	-16,3	-16,24	59,0	59,0	58,5
1. Fällung	6,96	-1,366	3,1	1,05	1,60	7,4	-0,26	0,01	-1,15		-13,2	13,25	16,4	16,44	59,8	60,0	59,9
2. Entgasung	7,01	-1,417	3,1	1,05	1,60	7,4	-0,26	0,04	-1,15		-13,0	-13,08	-16,3	-16,27	58,9	59,9	58,9
2. Fällung	6,99	-1,417	2,9	1,05	1,60	7,0	-0,27	-0,03	-1,18		-13,1	-13,11	-16,3	-16,38	59,3	59,3	59,5
3. Entgasung	7,11	-1,542	2,9	1,05	1,20	7,0	-0,02	-0,08	-1,17		-12,7	-12,80	-16,1	-15,99	57,3	57,5	56,7
3. Fällung	6,97	-1,542	1,9	1,05	1,20	5,0	-0,73	-0,35	-1,32		-13,45	-13,45	-16,63	-16,63	59,7	60,9	61,3
4. Entgasung	7,03	-1,596	1,9	1,05	1,06	5,0	-0,63	-0,30	-1,32		-13,0	-13,27	-16,3	-16,32	58,8	58,9	60,5

In einem Schritt:

1. Entgasung	3,5	1,05	1,06	8,2
2. Fällung	1,9	1,05	1,06	5,0

Tabelle 2.6: Änderung der chemischen Zusammensetzung und Isotopenwerte bei einmaligem
 Lösen von Sulfat und anschließender schrittweiser Fällung von Calcit und
 Auflösung von Dolomit im geschlossenen System von Grundwasserproben
 $(T=10^\circ\text{C} \log P_{\text{CO}_2} = 2,14 \text{ atm}, (\text{CO}_2) = 0,39 \text{ mmol/l H}_2\text{O})$

$\delta^{13}\text{C}$ -Gas	P_H	HCO_3^-	Ca (mmol/l)	Mg (mmol/l)	SO_4 (mmol/l)	H_2O	Si_{Dol}	Si_{Calz}	Si_{Gips}	$\delta^{13}\text{C}$ (‰) ber.	erw.	ber.	erw.	A_0 (‰ modern) chem.	$\delta^{13}\text{C}$	Austausch	erw.	$\delta^{13}\text{C}$ Fällung Auflösung
$\delta^{13}\text{C}$ -Gestein																		
Berechnet nach Gleichung																		
Original	7,54	5,0	1,55	0,95	0,0		0,0			-11,8	-11,8	-15,6	-15,6	53,5	53,5	53,5	53,5	
1 Ausgangswert	7,54	5,0	7,05	0,95	5,5	-0,3	0,5			-11,8	-11,8	-15,6	-15,6	53,5	53,5	53,5	53,5	
2 Auflösung v. Sulf.	7,29	3,0	6,05	0,95	5,5	-0,6	0,0			-12,3	-12,3	-15,9	-16,0	55,7	55,0	55,5	55,1	-14,6
3 Calcit-Fäll.	7,54	3,4	6,15	0,95	5,5	-0,4	0,1			-12,2	-12,2	-15,8	-15,1	55,1	49,3	50,5	48,5	47,9
4 Dolomit	7,32	3,1	6,00	1,05	5,5	-0,6	0,0			-12,3	-11,0	-15,8	-15,2	55,5	45,7	47,1	44,8	44,1
5 Calcit	7,34	3,4	6,10	1,15	5,5	-0,4	0,1			-12,2	-10,1	-15,8	-14,7	55,1	45,7	47,1	44,8	44,1
6 Dolomit	7,30	3,1	5,90	1,15	5,5	-0,5	0,0			-12,3	-10,2	-15,8	-14,7	55,5	40,1	47,4	44,8	44,1
7 Calcit	7,35	3,5	6,00	1,25	5,5	-0,3	0,1			-12,2	-9,2	-15,8	-14,1	55,0	41,4	42,8	39,7	39,5
8 Dolomit	7,35	3,5	6,00	1,25	5,5	-0,3	0,1			-12,3	-9,3	-15,8	-14,2	55,6	41,8	43,6	40,1	39,5

Gehalten statt.

Nach Auflösung (n. A.) von Dolomit (C) $\delta_{\text{Dol.}}$ berechnet sich der zu erwartende $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des DIC, $\delta_{\Sigma \text{ e.n.A.}}$, zu:

$$\delta_{\Sigma \text{ e.n.A.}} = \frac{1}{(\Sigma)_{\text{n.A.}}} (((\Sigma)_{\text{v.A.}} \delta_{\Sigma \text{ e.v.A.}}) + ((\text{C})_{\text{Dol.}} \delta_{\text{Dol.}})), \quad (2.61)$$

wobei $\delta_{\Sigma \text{ e.v.A.}}$ der $\delta^{13}\text{C}$ -Wert des DIC vor Auflösung (v. A.) bedeutet.

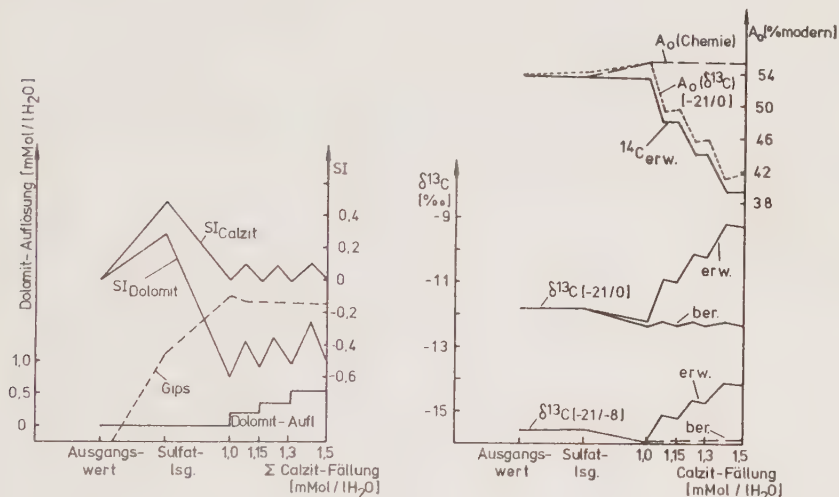


Abb. 2.6:

Änderung der chemischen Zusammensetzung und Isotopengehalte bei einmaligem Lösen von Sulfat und anschließender schrittweiser Fällung von Calzit und Lösung von Dolomit (s. Tab. 2.6). In eckigen Klammern sind die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von Bodengas- CO_2 und Gestein angegeben.

Dieser Prozeß läuft solange ab, bis das Isotopengleichgewicht mit einem $\delta^{13}\text{C}_{\Sigma}$ -Endwert nach (2.43) eintritt ($\delta^{13}\text{C}_{\Sigma} = -1,3$ bzw. $-9,3\%$ mit $\delta_{\text{Dolomit}} = 0$ bzw. -8%).

A_0 wird sowohl durch das Isotopenaustausch- (2.54) wie auch durch das einfache Isotopenmischungsmodell (1.6), nicht aber durch das einfache Chemiemischungsmodell (1.4) hinreichend gut beschrieben.

Ein von WIGLEY et al. (1978) durchgerechnetes vergleichbares Beispiel führt zu ähnlichen Ergebnissen.

Beispiel 4:

Ionenaustausch

Als Ionenaustauscher fungieren hauptsächlich Tonminerale. Von besonderer Bedeutung ist dabei der Austausch $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Na}^+$. Bei schrittweisem Ionenaustausch begibt sich das Wasser nach jedem Austausch wieder durch Auflösen von Calzit in das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht. Der Ionenaustausch ist also von einer Erhöhung des p_H -Wertes und HCO_3^- -Gehalts und somit einer Erniedrigung der im Wasser gelösten freien CO_2 -Menge begleitet. Der vor dem Ionenaustausch im Wasser vorhandene ^{14}C - und ^{13}C -Gehalt wird durch Auflösen von Calzit geändert. Eine Bestimmung von A_0 durch das einfache Chemiemischungsmodell, das einfache Isotopenmischungsmodell und das Isotopenaustauschmodell ergibt mit dem zu erwartenden ^{14}C -Wert Übereinstimmung.

Beispiel 5:

Kohlenstoffisotopenaustausch

Durch Isotopenaustausch des im Wasser gelösten Kohlenstoffs mit dem CO_2 der Atmosphäre oder des Bodengases bzw. mit dem Kohlenstoff des im Grundwasserleiter vorhandenen Carbonats kann der ^{14}C -Gehalt erhöht oder erniedrigt werden.

Der Kohlenstoffaustausch mit einem CO_2 -Reservoir, das wesentlich grösser ist als das der flüssigen Phase, wird durch ein offenes System beschrieben. Aus (2.39) kann bei Isotopengleichgewicht der ^{13}C -Gehalt im Wasser berechnet werden, wobei der ^{14}C -Gehalt gleich dem des CO_2 -Reservoirs zu setzen ist. Diese Annahmen treffen u. U. zu

- a) bei offenen Gewässern wie Flüssen, Seen und Meeren,
- b) bei Grundwässern, die im Einzugsgebiet eine relativ lange Verweilzeit in der ungesättigten Zone aufweisen, wobei im allgemeinen eine Aufhärtung des Wassers in dieser Zone stattfindet.

Ein möglicher Kohlenstoffaustausch zwischen Wasser und Gestein ist nach THILO & MÜNNICH (1970) durch die Anzahl der austauschbaren Kohlenstoffatome in der flüssigen und festen Phase gegeben:

$$h_1 = \xi \cdot \Sigma \cdot N \quad (2.62)$$

$$h_2 = n \cdot 3 \alpha (1 - \xi) / (r d^2)$$

wobei

h_1 = Anzahl der Kohlenstoffatome pro Volumeneinheit (C-Atome/cm³),

ξ = Porosität des Grundwasserleiters, (2.63)

Σ = Kohlenstoffgehalt im Wasser (Mol/ml H₂O),

N = Loschmidtsche Zahl,

h_2 = Anzahl der austauschbaren C-Atome pro Volumeneinheit in der festen Phase (C-Atome/cm³),

n = Anzahl der austauschbaren Molekularschichten,

α = Carbonatanteil des Gesteins,

r = Kornradius des Carbonats (cm),

d = mittlerer Abstand der C-Atome im Carbonatkristall ($\approx 4 \cdot 10^{-8}$ cm) ist.

Die Anzahl h_1 der Kohlenstoffatome fließt mit dem Wasser durch ein Austauschmilieu mit h_2 austauschbaren Kohlenstoffatomen. Durch den Kohlenstoffaustausch wird die Fließgeschwindigkeit des ¹⁴C um den Faktor $1/\beta = h_1/(h_1+h_2)$ gegen-

über der Trägerlösung Wasser verlangsamt, d. h. es tritt eine Verzögerung β gegenüber den nicht austauschbaren Substanzen ein. Dabei wird vorausgesetzt, daß die Austauschzeit mit der ^{14}C -Halbwertszeit vergleichbar ist. Bei welcher Größe der Parameter in (2.62) und (2.63) der ^{14}C -Austausch mit dem Gestein nicht mehr zu vernachlässigen ist, zeigen die folgenden zwei Fälle, wobei von einem Wasser mit einem DIC von 5 mmol/l H_2O und einem Kohlenstoffaustausch des Carbonats von einer Moleküllage ausgegangen wird:

Fall 1:

Tonstein mit einer Porosität von 25%, einem Korndurchmesser von $2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$ und einem CaCO_3 -Gehalt von 5 Vol.-%.

$$h_1 = 0,25 \cdot 5 \cdot 10^{-6} \cdot 6,23 \cdot 10^{23} = 7,5 \cdot 10^{17} \text{ (C-Atome/cm}^3\text{)}$$

$$h_2 = 1 \cdot 3 \cdot 0,1 \cdot (1 - 0,25) / (1 \cdot 10^{-4} (4 \cdot 10^{-8})^2) = 14 \cdot 10^{17} \text{ (C-Atome/cm}^3\text{)}$$

$$\frac{1}{\beta} = 7,5 \cdot 10^{17} / (7,5 \cdot 10^{17} + 14 \cdot 10^{17}) = 0,35$$

Fall 2:

Sandstein mit einer Porosität von 20%, einem Korndurchmesser des Carbonats von 10^{-2} cm und einem CaCO_3 -Gehalt von 5 Vol.-%.

$$h_1 = 0,20 \cdot 5 \cdot 10^{-6} \cdot 6,23 \cdot 10^{23} = 6,3 \cdot 10^{17} \text{ (C-Atome/cm}^3\text{)}$$

$$h_2 = 1 \cdot 3 \cdot 0,05 \cdot (1 - 0,20) / (0,5 \cdot 10^{-2} (4 \cdot 10^{-8})^2) = 1,5 \cdot 10^{16} \text{ (C-Atome/cm}^3\text{)}$$

$$\frac{1}{\beta} = 6,3 \cdot 10^{17} / (6,3 \cdot 10^{17} + 1,5 \cdot 10^{16}) = 0,98$$

Man erkennt, daß in Tonsteinen auch bei niedrigen CaCO_3 -Anteilen eine erhebliche Verzögerung des ^{14}C -Tracers gegenüber Wasser eintreten kann, die nicht mehr zu vernachlässigen ist. Dagegen spielt im gegebenen Sandstein der Kohlenstoffisotopenaustausch im Hinblick auf den ^{14}C -Gehalt praktisch keine Rolle.

3. ENTWICKLUNG ADÄQUATER TECHNIKEN ZUR BESTIMMUNG DES KOHLENSTOFF-14- UND KOHLENSTOFF-13-GEHALTS

Die experimentelle Überprüfung der verschiedenen ^{14}C -Modellvorstellungen durch Geländeuntersuchungen erfordert einen grossen Probendurchsatz. Es fallen dabei Wasser-, Gesteins- und Bodengasproben an, an denen der ^{13}C - und ^{14}C -Gehalt bestimmt werden muß.

Zur Freisetzung des anorganischen Kohlenstoffs in Form von CO_2 aus den genannten Proben wurde eine CO_2 -Vakuumentextraktionslinie aufgebaut. Für die Probenvorbereitung zur Messung des ^{14}C -Gehalts mit Hilfe von Flüssigkeitsszintillationszählern wurde eine doppelte Benzolsyntheseapparatur zur Umsetzung des aus den Proben gewonnenen CO_2 zu Benzol erstellt und eine einfache und schnelle Methode der CO_2 -Absorption auf Low-Level-Verhältnisse übertragen.

3.1 Probenentnahme und-Vorbereitung für die Messung

Je nach Probenart und Probenbeschaffenheit müssen für die Bestimmung des ^{13}C - und ^{14}C -Gehalts verschiedene Probenentnahme- und Probenvorbereitungsverfahren durchgeführt werden. Während bei Bodenluftproben und den meisten Gesteinsproben keine weitere Unterscheidung notwendig ist, muß bei Wasserproben unterschieden werden zwischen Proben mit überschüssiger Kohlensäure und solchen, die sich im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht befinden. Daneben sind die Wasserproben auch je nach ihrem Schwebstoffgehalt und ihren organischen Inhaltsstoffen unterschiedlich zu behandeln. Die notwendige Probenmenge richtet sich nach dem anorganischen Kohlenstoffgehalt. Für eine ^{13}C -Gehaltsbestimmung (Massenspektrometer MAT 230, Varian) werden mindestens 0,1 mmol CO_2 und für eine ^{14}C -Gehaltsbestimmung je nach erforderlicher Genauigkeit zwischen 80 und 450 mmol CO_2 benötigt.

3.1.1 Bodengasproben:

Für die Bestimmung des ^{13}C -Gehalts wird die Bodenluft im Gelände in 1l-Stahlflaschen, die im Labor evakuiert wurden, gefüllt. Bei Probenentnahmetiefen bis zu 40 cm werden hierzu 7-10 Saugsonden aus Messing (Länge 45 cm, 2 mm Bohrung) in den Boden eingebracht. Ein Verlegen der Sondenöffnung wird durch einen Stahlstift in der Sondenbohrung während des Einbringens in den Boden vermieden. Bei Probenentnahmetiefen von 40 bis 100 cm wird ein Bohrstock^{*)} oder die von MIOTKE (1972) entwickelte Sonde verwendet. Die Sonden sind durch einen Gummivakuumschlauch mit dem Probenbehälter verbunden (Abb. 3.1). Vor dem Einfüllen des Bodengases in den evakuierten Probenbehälter wird durch das in den Boden eingebrachte SONDENSYSTEM 200 bis 1000 ml Gas langsam abgesaugt, um sicher Bodengas aus dem gewünschten Horizont zu erhalten.

Das CO_2 wird im Labor mit einer Vakuumpappatur (Abb. 3.2) von den übrigen Gasen abgetrennt und durch einen 600°C heißen Reduktionsofen geleitet, um mögliche Verunreinigungen (z.B. N_2O) zu entfernen. Bei der nachfolgenden massenspektrometrischen Messung konnte bei ^{13}C -Doppelbestimmungen aus verschiedenen Probenentnahmen eine Reproduzierbarkeit des $\delta^{13}\text{C}$ von $\pm 0,29\text{‰}$ (zweifache experimentelle Standardabweichung) erzielt werden. Bei der Präparation und Messung eines $\text{N}_2\text{-CO}_2$ -Gasgemisches mit 1 Vol.-% CO_2 , dessen $\delta^{13}\text{C}$ -Wert vorher gemessen wurde, ergab sich innerhalb der Meßgenauigkeit kein signifikanter Unterschied vom $\delta^{13}\text{C}$ -Wert des zugemischten CO_2 .

*) Die Bohrstöcke wurden von Herrn Dr. Seiler entwickelt und für die Probenentnahmen zur Verfügung gestellt.

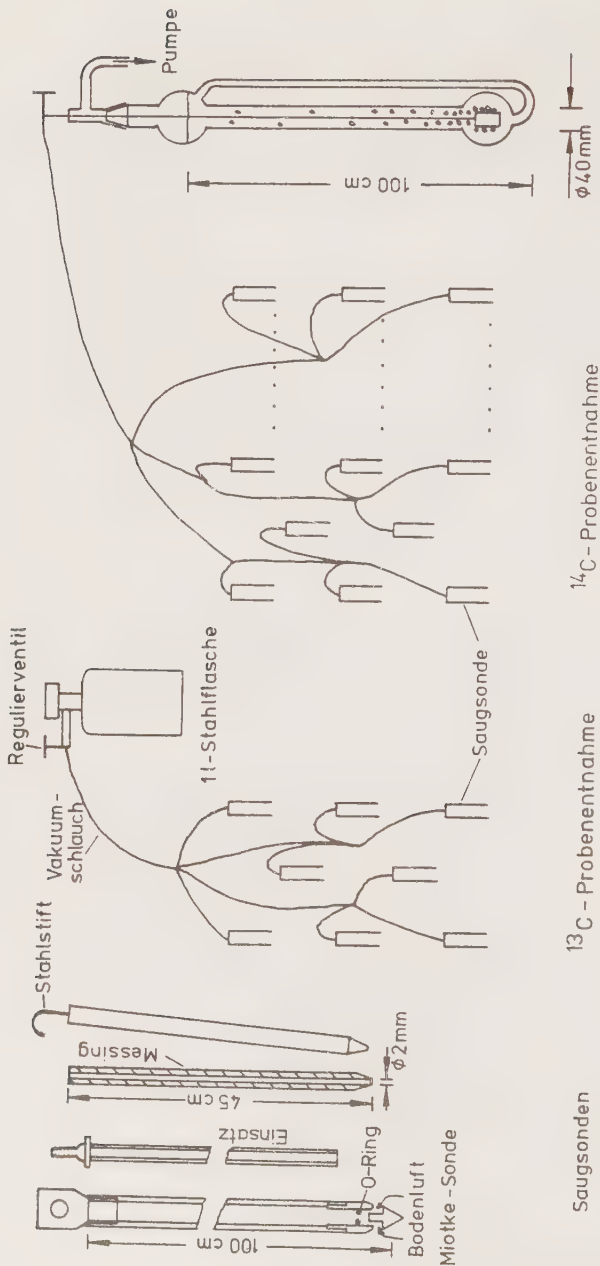


Abb. 3.1: Bodengasentnahmeapparaturen für ^{13}C - und ^{14}C -Bestimmungen im CO_2 des Bodengases

Die Probenentnahme für die Bestimmung des ^{14}C -Gehalts im Bodenbereich erfolgt im Prinzip wie für ^{13}C , jedoch unter Verwendung von 20-30 Saugsonden (Abb. 3.1) und bei langsamem Absaugen der Luft ($\approx 0,5$ l/min) durch 400 ml 4n NaOH-Lösung (carbonatfrei), wobei das Gas über einen Edelstahlsinterfilter (Porengrösse $\approx 7\mu$) durch die das CO_2 chemisch absorbierende Natronlauge perlt. Zur Vergrößerung der CO_2 -Absorberoberfläche werden Füllkörper aus 2 x 2 mm Glasringen verwendet. Um im Absorberrohr (Länge = 90 cm, $\varnothing = 4$ cm) möglichst gleichmäßige NaOH-Konzentrationen zu erhalten, zirkuliert die Lösung über ein am Absorberrohr angebrachtes Seitenrohr während der Probenentnahme durch die Glasperlen.

Bei der angegebenen Durchflußrate werden mehr als 95% des CO_2 aus dem Probegas in der NaOH-Lösung zurückgehalten. Dabei ergibt sich allerdings eine systematische Verringerung des $\delta^{13}\text{C}$ -Werts von etwa 1‰ verglichen mit Messungen nach der oben erwähnten Ausfriermethode.

3.1.2 Wasserproben:

Die im folgenden beschriebenen hier praktizierten Verfahren werden je nach Beschaffenheit des zu untersuchenden Wassers angewandt:

- a) Fällung des DIC mit NaOH und $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in 60 l-Plastikbehältern zur ^{14}C - und ^{13}C -Gehaltsbestimmung (IfR 1978).
- b) Direktaustreibung des DIC aus einer Wasserprobe von 0,3 l für ^{13}C , und einem unbegrenzten Wasservolumen für ^{14}C .
- c) Fällung des DIC aus einer 1 l-Wasserprobe mit NaOH und $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (falls nur eine ^{13}C -Gehaltsbestimmung durchgeführt werden soll).

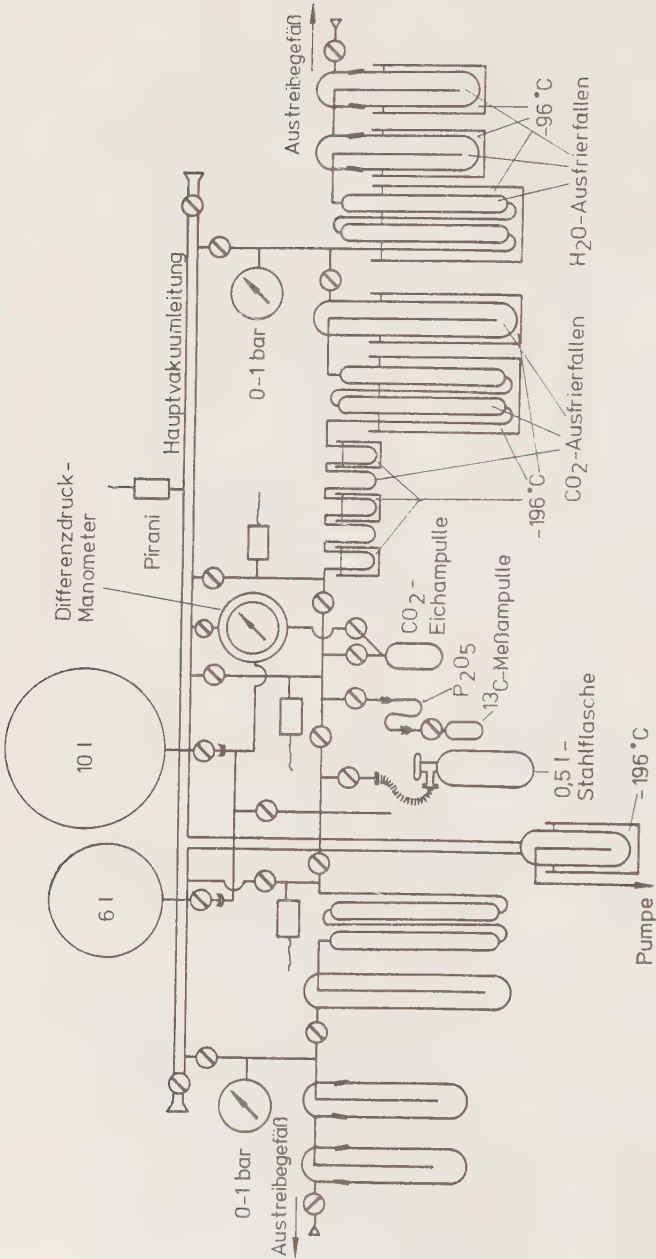
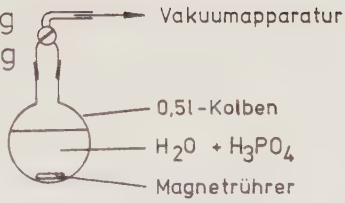


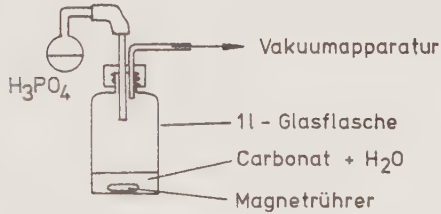
Abb. 3.2:
Anordnung zur Extraktion von CO₂ aus Wasser-, Carbonat- und Laugeproben

Probenvorbereitung
für die Bestimmung
von:

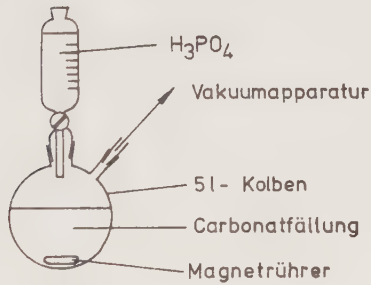
^{13}C



^{13}C



$^{14}\text{C} + ^{13}\text{C}$



^{14}C

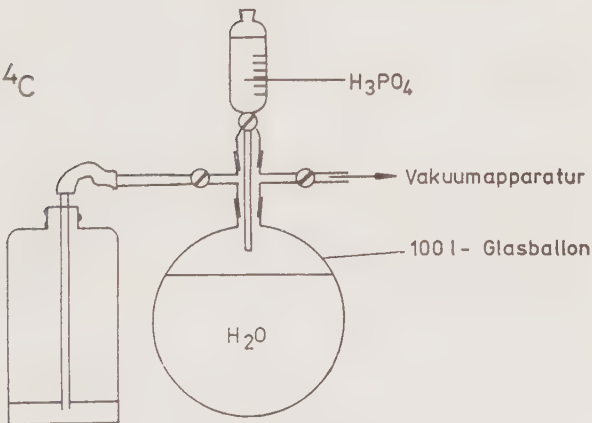


Abb. 3.3:

CO_2 -Austreibungsbehälter

Verfahren a) und c) werden vor allem bei Wasserproben mit überschüssiger Kohlensäure und hohem organischen Anteil durchgeführt. Sie können nicht angewandt werden bei Proben mit carbonathaltigen Schwebstoffen, wie sie manchmal in Quellwässern und bei Wässern, die aus frisch-gebohrten Brunnen entnommen werden, vorkommen können; hier sollte Verfahren b) eingesetzt werden. Verfahren b) und besonders Verfahren c) eignen sich außerdem gut zur Bestimmung des DIC-Gehalts durch CO_2 -Volumenmessung. Im übrigen ist zu den einzelnen Verfahren zu bemerken:

- a) Im Gelände wird der im Wasser gelöste anorganische Kohlenstoff DIC als Bariumcarbonat gefällt. Hierzu wird das Probenwasser in vorher gespülte handelsübliche 60 l-Plastikflaschen abgefüllt. In eine Flasche werden mindestens 0,7 Mol $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und 1 Mol 50 %-ige carbonatfreie Natronlauge oder ein Vielfaches davon, je nach chemischer Zusammensetzung des Wassers, gegeben. Danach werden die Flaschen sofort verschlossen, und ihr Inhalt durch Schütteln und Rollen auf dem Boden gut durchgemischt. Nach einigen Stunden bzw. am nächsten Tag hebert man die überstehende Lösung ab, schraubt eine 5 l-Plastikflasche mit einem Zwischenstück auf jede der 60 l-Flaschen und füllt den Niederschlag in die kleinere Flasche um, die abgeschraubt und sofort verschlossen wird (IfR 1978).
- b) Zur CO_2 -Gewinnung für Messungen des ^{14}C -Gehalts wird das im Gelände in 60 l-Plastikbehältern abgefüllte Wasser im Labor in 110 l-Glaskolben gesaugt. Anschließend wird der DIC nach Zugabe von Phosphorsäure vakuumextrahiert (IfR 1973). Bei nicht vollständiger Gewinnung des DIC aus der Wasserprobe tritt eine Fraktionierung des ^{13}C -Gehalts zu leichteren Werten hin ein. Deshalb wird zur Bestimmung des ^{13}C -Gehalts im Gelände eine 0,5 l Wasserprobe abgefüllt. Davon werden im Labor bis zu 300 ml Wasser in einen evakuierten 500 ml-Rundkolben aus Glas gesaugt, in dem vor dem Evakuieren 5 ml H_3PO_4 und ein Magnetrührstäbchen gegeben werden (Abb. 3.3). Bei der folgenden Vakuumextraktion des CO_2 wird das Wasser auf ca. 40°C erhitzt (Abb. 3.2).

- c) Im Gelände werden 7 ml 4n NaOH und 3 g $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in eine gespülte 1 l-Flasche gegeben und bis auf ein Restvolumen von 5-10 ml mit Probenwasser aufgefüllt, gut verschlossen und geschüttelt. Für Wasser mit einem höheren HCO_3^- -Gehalt als 5 mmol/l H_2O werden entsprechend höhere Mengen an NaOH und BaCl_2 verwendet. Im Labor wird das über dem Niederschlag stehende Wasser mit einer Wasserstrahlpumpe bis auf ein Restvolumen von 30 bis 60 ml abgesaugt. Die Glasflasche wird anschließend mit einem Schlauch an die CO_2 -Extraktionslinie (Abb. 3.2) angeschlossen, wobei in die Flasche 5 bis 10 ml H_3PO_4 über ein angeschlossenes Säuregefäß zugegeben wird (Abb. 3.3). Die 1 l-Flasche muß mit einem Schutzkorb umgeben werden (Implosion).

Zur Bestimmung der Reproduzierbarkeit wurden Testversuche mit den Verfahren b) und c) an Münchner Leitungswasser durchgeführt. Dabei ergaben sich folgende $\delta^{13}\text{C}$ -Werte:

Verfahren b): $-13,10 \pm 0,21\%$ (34 Proben, 95% Streubereich)

Verfahren c): $-12,96 \pm 0,42\%$ (9 Proben, 95% Streubereich)

Zur Überprüfung des $\delta^{13}\text{C}$ -Absolutwerts wurde CO_2 -freies Wasser sowohl mit pulverisiertem CaCO_3 als auch mit NaHCO_3 , beides mit bekanntem ^{13}C -Gehalt, versetzt und nach Verfahren b) präpariert: Bei vier so bearbeiteten Proben lag die maximale Abweichung des $\delta^{13}\text{C}$ -Werts vom zugegebenen Standard bei 0,08%.

Ein Vergleich der drei Verfahren wurde auch an im Gelände genommenen Proben durchgeführt. In den Abb. 3.4 a und b wird die Direktaustreibung (Verfahren b) bzw. das 60 l-Fällverfahren (Verfahren a) mit dem 1 l-Fällverfahren (Verfahren c) verglichen. Abb. 3.4 a zeigt, daß zwischen Direktaustreibung (Verfahren b) und 1 l-Fällung (Verfahren c) die Abweichung der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte bei niedrigen $\delta^{13}\text{C}$ -Werten, welche meist bei überschüssiger Kohlensäure im Wasser auftreten, grösser ist. Verfahren b) zeigt im Mittel etwas höhere $\delta^{13}\text{C}$ -Werte (Entgasung), verglichen mit Verfahren c). Aus Abb. 3.4 b ist zu erkennen, daß das 60 l-Fällverfahren (Verfahren a) vom 1 l-Fällverfahren nicht signifikant unterscheidbare Werte ergibt, falls die 60 l-Fällung vollständig durchgeführt wird. Eine nicht abgeschlossene Fällreaktion führt allerdings zu erhöhten $\delta^{13}\text{C}$ -Werten.

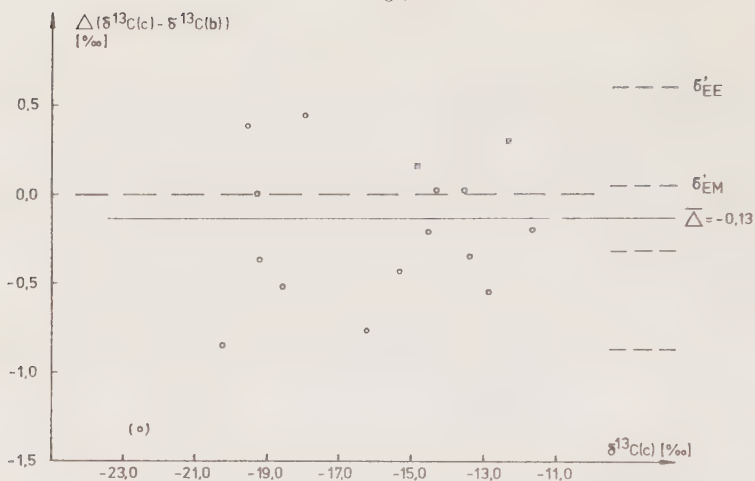


Abb. 3.4 a:

Vergleich der Bestimmung des ^{13}C -Gehalts durch Fällung des DIC in 1 l-Glasflaschen (Verfahren c) mit der Direkt-austreibung von DIC bis maximal 300 ml H_2O (Verfahren b). Dargestellt ist die Differenz der nach den beiden Verfahren ermittelten $\delta^{13}\text{C}$ -Werte, $\Delta(\delta^{13}\text{C}(\text{c}) - \delta^{13}\text{C}(\text{b}))$, bei verschiedenen mit dem Verfahren c) ermittelten $\delta^{13}\text{C}$ -Werten.

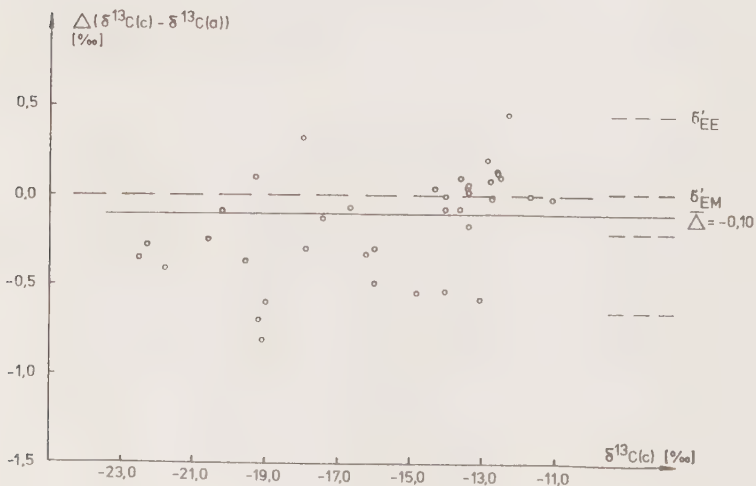


Abb. 3.4 b:

Vergleich der Bestimmung des ^{13}C -Gehalts durch Fällung des DIC in 1 l-Glasflaschen (Verfahren c) mit der Fällung in 60 l-Flaschen (Verfahren a). Dargestellt ist die Differenz der nach den beiden Verfahren ermittelten $\delta^{13}\text{C}$ -Werte, $\Delta(\delta^{13}\text{C}(\text{c}) - \delta^{13}\text{C}(\text{a}))$, bei verschiedenen mit dem Verfahren c) ermittelten $\delta^{13}\text{C}$ -Werten.

3.1.3 Carbonatproben:

Die Aufbereitung der Carbonatproben zu CO_2 erfolgt im Prinzip nach der von MC CRAE (1950) und MOOK (1968) vorgeschlagenen Methode: In ein zweiseitenkeliges Kippgefäß wird in einen Schenkel 95 %-ige Phosphorsäure, in den anderen Schenkel die pulverisierte Probe eingegeben. Nach Abschließen und Evakuieren des Gefäßes wird die Säure mit der Probe vermischt. Zur Equilibrierung wird das Gefäß 24 Stunden bei 25°C stehengelassen, und dann das CO_2 in einer Vakuumapparatur, die der in Abb. 3.2 dargestellten ähnlich ist abgetrennt. Die an 9 Proben ermittelte experimentelle Reproduzierbarkeit (95% Streubereich) liegt bei 0,05%.

3.2 Messung des Gehalts an Kohlenstoff-13 und Kohlenstoff-14 im Kohlendioxid

3.2.1 Kohlenstoff-13

Die Messungen des $\delta^{13}\text{C}$ -Werts an CO_2 wurden mit einem Massenspektrometer des Typs 230 Firma MAT-Varian, Bremen, durchgeführt. In Tab. 3.1 sind die experimentellen Standardabweichungen (95% Streubereich) der massenspektrometrischen Messung an Standardgas (CO_2 -Gas mit 99,999%-iger Reinheit) und die experimentellen Gesamtstandardabweichungen an Wasserproben, welche nach verschiedenen Verfahren (s. Abschn. 3.1) präpariert wurden, zusammengefaßt.

Tab. 3.1 Zusammenstellung der bei Bestimmungen des ^{13}C -Gehalts erhaltenen experimentellen Standardabweichungen (95% Streubereich)

Probe	Anzahl der Messungen bzw. Präparationen	$\delta^{13}\text{C}$ -Messwert (‰)	Standardabweichung (95% Streubereich) ($\delta^{13}\text{C}$ -‰)	Bemerkung
Standardgas 3.0	10	-20,16	0,08	einmaliges Einlassen in das Massenspektrometer
Standardgas 3.0	28	-20,08	0,13	in 4 Monaten an 18 verschiedenen Tagen
CaCO_3	9	+ 2,12	0,07	Präparation und Messung an je einem Tag
Bodengas	4 • 2 ^{*)}	-	0,29	"
Münchener Leitungswasser:				
1 l-Fällung	9	-12,96	0,42	"
direkte Austreibung	34	-13,10	0,21	"

*) 4 Probennahmen mit je 2 Proben, Fehler zweifache experimentelle Standardabweichung des Einzelwertes

3.2.2 Kohlenstoff-14

Wegen der niedrigen Aktivitätskonzentration des ^{14}C in natürlichen Wässern ($< 800 \text{ dpm}^*/\text{m}^3$ Wasser) und der geringen Energie der β -Strahlung (mittlere Energie 50 keV, maximale Energie 156 keV) werden an die Meßtechnik hohe Anforderungen gestellt (Low-Level-Meßtechnik). Gegenwärtig werden ^{14}C -Konzentrationen durch herkömmliche Methoden der Strahlungsmessung, die den radioaktiven Zerfall des ^{14}C in der Probe registriert und durch die in den letzten Jahren entwickelte ^{14}C -Messung mit Hilfe von Beschleunigern (z.B. BROWN et al. 1981), bei denen das Verhältnis $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ direkt gemessen wird, bestimmt.

Im Rahmen dieser Arbeit werden ausschließlich Strahlungsmessungen mit Hilfe der herkömmlichen Flüssigkeitsszintillationsmethode durchgeführt. Im folgenden werden einige grundsätzliche Hinweise zur Nachweisgrenze derartiger Messungen gegeben und die verwendeten, z. T. neuentwickelten Probenvorbereitungstechniken für Messungen mit Flüssigkeitsszintillationsspektrometern beschrieben.

3.2.2.1 Nachweisgrenzen bei Radioaktivitätsmessungen

Ein Kriterium der Radioaktivitätsmessungen zur Optimierung einer Meßanordnung ist die minimale nachweisbare Aktivitätskonzentration einer Probe, die sog. Nachweisgrenze (NWG). Diese ergibt sich für ^{14}C zu (z.B. EICHINGER et al 1980):

*) $\text{dpm} = \text{disintegration rate per minute}$ (=Kernzerfälle pro Minute)

$$NWG \approx \frac{1}{n_{st}} \sqrt{\sigma'(n_{1,st})^2 + \sigma'(n_o)^2} \approx \frac{1,96}{13,56 \cdot \eta \cdot x} \sqrt{\frac{2n_o}{\tau}} \quad (\% \text{ modern}) \quad (3.1)$$

wobei

$$n_{st} = n_{1,st} - n_o = 13,56 \cdot \eta \cdot x,$$

$$n_{1,st} = \text{Brutto-Standardzählrate (Impulse pro Minute = counts per minute = cpm),}$$

$$n_o = \text{Nullrate (cpm),}$$

$$\sigma'(n_1) = \text{experimentelle Standardabweichung von } n_1$$

$$\sigma'(n_o) = \text{bzw. } n_o \text{ mit Vertrauensbereich } P = 95\% \text{ für zweiseitige und } 97,5\% \text{ für einseitige Problemstellung,}$$

$$\eta = \text{Zählwirkungsgrad} = \frac{\text{registrierte Zerfälle pro min}}{\text{Kernzerfälle pro min}},$$

$$x = \text{Kohlenstoffmenge (g),}$$

$$\tau = \text{Zählzeit für Probe, Nullprobe und } ^{14}\text{C-Standardprobe in Minuten,}$$

$$\text{und falls } \sigma'(n_1) \approx \sigma'(n_o) \approx 1,96 \sqrt{\frac{n_o}{\tau}} \text{ ist.}$$

Eine Herabsetzung der NWG kann demnach durch eine Ausdehnung der Meßzeit τ , durch eine Verringerung der Nullrate n_o , durch eine Verbesserung des Zählwirkungsgrades und/oder durch Einbringen von grösseren Kohlenstoffmengen in das Meßsystem erreicht werden.

Für Routinemessungen sollte die Zählzeit nicht wesentlich über 1.000 Minuten ausgedehnt werden. Die Verringerung der Nullrate kann bis zu einem gewissen Grad durch passive Abschirmung (Blei, Eisen, Schwerbeton usw.) oder durch aktive Abschirmung (Antikoinzidenzring) erreicht werden. Der Zählwirkungsgrad ist bei kommerziellen Flüssigkeitsszintillationspektrometern meist optimal eingestellt.

Eine Erhöhung der Kohlenstoffmenge ist durch eine Thermodiffusionsanreicherung des ^{14}C im Probenkohlenstoff (z.B. GROOTES 1977) oder durch eine Erhöhung des Zählvolumens gegenüber den herkömmlichen Systemen (z.B. GEYH 1966, SALVAMOSER 1975) möglich.

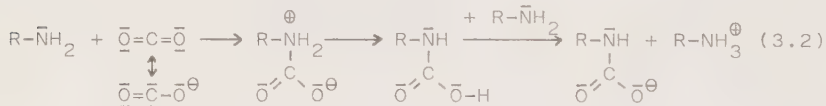
Im hydrogeologischen Anwendungsbereich muß ein Kompromiß zwischen Probengröße, Meßgenauigkeit und Meßaufwand eingegangen werden. Die Verarbeitung grosser Wasserproben ist zeitintensiv; im allgemeinen ist es noch tragbar 2 bis 4 g Kohlenstoff aus Grundwasserproben zu extrahieren (s. Abschn. 3.1.2). Da die Interpretation von ^{14}C -Meßdaten erhebliche Unsicherheiten mitbringt, ist es oft zweckmäßig, eine grössere Anzahl von Proben mit verschiedenen Probenentnahmerandbedingungen mit geringerer Genauigkeit zu messen, als wenige sehr genau. In den meisten Fällen ist ein Meßfehler von 2 - 5% modern für Rezentproben und eine NWG von 0,5 bis 2% modern für Proben mit niedriger ^{14}C -Konzentration ausreichend.

3.2.2.2 Probenvorbereitung

Zur Messung des ^{14}C -Gehalts mit Hilfe der Flüssigkeitsszintillationsmeßtechnik wurden zwei verschiedene Probenvorbereitungsanlagen aufgebaut, getestet und in den Routinebetrieb übernommen. Es handelt sich dabei um das weitverbreitete Benzolsyntheseverfahren in Verbindung mit einem kommerziellen Flüssigkeitsszintillationsspektrometer und um ein hier in die Low-Level-Meßtechnik neu eingeführtes CO_2 -Absorptionsverfahren in Verbindung mit einem selbstgebauten Großvolumenflüssigkeitsszintillationsspektrometer (GVZ). Der Aufbau und die Beschreibung des Benzolsyntheseverfahrens und die damit erzielten Meßergebnisse sind in Anhang III beschrieben. Im folgenden soll näher auf das CO_2 -Absorptionsverfahren eingegangen werden.

Allgemeines zum CO₂-Absorptionsverfahren:

Beim CO₂-Absorptionsverfahren wird das ¹⁴C-haltige CO₂ in einen CO₂-Absorber eingebracht. Hierzu können anorganische Absorber wie Hydroxide von Barium, Calcium, Kalium und Natrium, und organische Absorber auf der Basis von Amino-komplexen (z.B. RAUSCHENBACH et al. 1974) verwendet werden. Das von den anorganischen Absorbieren gebildete Carbonat kann nur in geringen Mengen in den Cocktail für die Flüssig-keitsszintillationszählung (z.B. bei BaCO₃ nur $9 \cdot 10^{-3}$ g C pro ml Zählcocktail) ohne einen grösseren Zählwirkungs-gradverlust eingebracht werden (ANGEL 1968). Die organischen CO₂-Absorber können dagegen ein Vielfaches an CO₂, ver-glichen mit den anorganischen Absorbieren aufnehmen, wobei der chemische CO₂-Absorptionsvorgang unter Bildung eines Carbamidsalzes abläuft (WOLF 1979):



Gebräuchliche organische Absorber sind β -Phenethylamin (RAUSCHENBACH et al. 1974), Hyamine (WANG et al. 1965) und die kommerziell erhältlichen Substanzen "Luma-SorbTM I und II" (Fa. Baker, Großgerau), "Carbo-SorbTM I und II" (Fa. Packard & Co., Frankfurt/Main) und "Zintox[®] 1" (Fa. Zinsser, Frankfurt/Main).

Von den kommerziell vertriebenen Absorbieren kann in Luma-SorbTM I bzw. Carbo-SorbTM I in Verbindung mit den Szintillatoren Carbo-LumaTM (Baker) bzw. Permafluor[®] V (Packard & Co.) die größte Kohlenstoffmenge mit etwa 0,07g pro ml Absorber eingebracht werden.

Verfahrenstechnik zur CO_2 -Absorption

Das Proben- CO_2 wird aus einer Stahlflasche über eine Edelstahlfritte in den Absorbercocktail, bestehend aus Szintillator und organischem Absorber im Verhältnis 1:1, geleitet (Abb. 3.4). Die CO_2 -Strömungsgeschwindigkeit wird über ein Nadelventil reguliert. Um eine Kontamination der Probe durch CO_2 und Sauerstoff aus der Luft zu verhindern, wird die Absorptionsanlage mit N_2 gespült und die Öffnung des Absorptionsrohres mit einem Molekularsieb versehen. Außerdem wird die Absorber- und Szintillatorlösung unter N_2 -Atmosphäre aufbewahrt und abgefüllt. Die Grössen der aus Glas angefertigten Absorptionsrohre sind der jeweiligen Absorbermenge angepaßt (23, 60, 90, 160 ml). Die Proben- CO_2 -Menge ist so ausgelegt, daß der Absorber zu mehr als 95% mit CO_2 gesättigt werden kann. Mit dieser Anordnung können mehr als 98% des eingegebenen CO_2 im Absorber gebunden werden, wobei die reine Absorptionszeit für die vier verschiedenen Probengrößen jeweils zwischen 15-20 Minuten liegt.

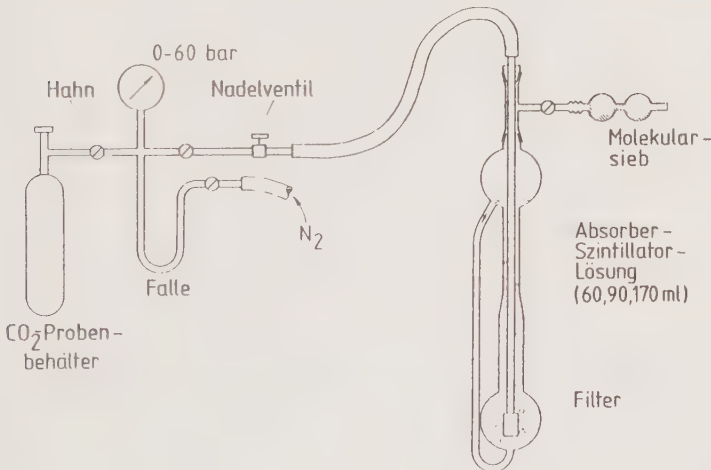


Abb. 3.5:

Anordnung zur CO_2 -Absorption in einer Absorber-szintillatorlösung

In den selbstgebauten Großvolumenflüssigkeitsszintillationszähler (EICHINGER 1977) können Meßküvetten mit einem Gesamtvolumen von 70, 100 und 170 ml eingebracht werden; im Vergleich zu kommerziellen Flüssigkeitsszintillationszählern mit maximal 25 ml bringt das eine Erhöhung des Zählvolumens um den Faktor 2,8 bis 6,8. Bei einer Mischung von Absorber zu Szintillator im Verhältnis 1:1 können so in die drei verschiedenen Küvetten etwa 2,3, 3,0 und 5,3g Kohlenstoff eingebracht werden (gegenüber 0,8g in 24 ml-Meßfläschchen aus Glas).

Experimentelle Nachweisgrenzen beim CO₂-Absorptionsverfahren:

Tab. 3.2 zeigt die Meßresultate an Null- und ¹⁴C-Standardproben und die daraus abgeleiteten Nachweisgrenzen und Meßfehler. Zum Vergleich sind entsprechende Ergebnisse mit dem Benzolsyntheseverfahren und mit kommerziellen Flüssigkeitsszintillationspektrometern in der Tabelle enthalten.

Abb. 3.6 zeigt die experimentellen, relativen, 1,96-fachen Standardabweichungen $\sigma(c)/c$ für verschiedene CO₂-Absorptionsproben als Funktion des ¹⁴C-Gehalts c einer Probe. Die Berechnung von $\sigma(c)/c$ erfolgte unter Verwendung von $t \cdot \sigma_{\text{exp}}$ für $n_{1,\text{st}}$ und n_0 (Tab. 3.2) und unter der vereinfachten Annahme, daß $\sigma(n_1) = 1,96 \sqrt{n_1/r}$ ist. Nach Abb. 3.6 liegt die niedrigste erreichte Nachweisgrenze (NWG) für Messungen im Großvolumenzähler bei 1,3% modern (Probengröße 5,3g Kohlenstoff). Für Proben mit 2g Kohlenstoff wird eine NWG von 2,8% modern erzielt. Das Benzolsyntheseverfahren in Verbindung mit der Messung in kommerziellen Flüssigkeitsszintillationszählern ergibt zwar eine etwas niedrigere NWG und eine höhere Genauigkeit, der Unterschied der Meßgenauigkeit wird jedoch mit steigendem ¹⁴C-Gehalt immer kleiner. Mit kommerziellen Flüssigkeitsszintillationszählern wird beim CO₂-Absorptionsverfahren eine experimentelle Nachweisgrenze von 9% modern erreicht, wobei nur etwa 0,8g Kohlenstoff eingebracht werden.

Vergleichsmessungen an 20 Grundwasserproben, aus denen das CO_2 extrahiert wurde, ergaben für Proben mit 2 bis 5g Kohlenstoff und einem ^{14}C -Gehalt von 0 bis 100% modern bei Parallelmessungen mit dem Absorptions- und dem Benzolverfahren Übereinstimmung innerhalb der Standardabweichung (95% Vertrauensbereich).

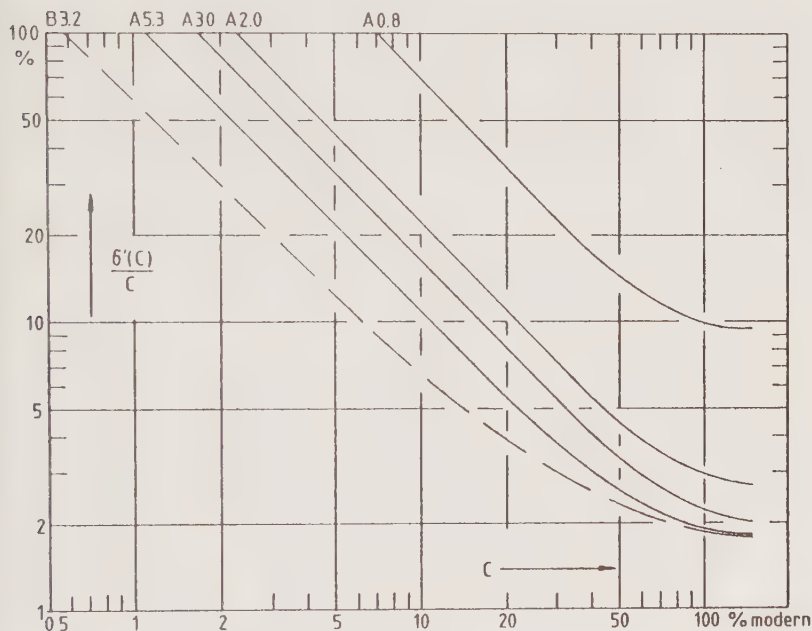


Abb. 3.6:

Relative 1,96-fache Standardabweichung $\sigma^1(c)/c$ als Funktion des ^{14}C -Gehalts c von CO_2 -Absorptionsproben (A) und Benzolproben (B) gemessen in Flüssigkeitsszintillationszählern. Die Zahlen hinter A und B stellen die gemessene Kohlenstoffmenge (Gramm) dar. Meßzeit: 1000 Minuten. Die Nachweisgrenzen (in % modern) ergeben sich aus den Schnittpunkten der Kurven mit der Linie für $\sigma^1(c)/c = 100\%$

Tabelle 3.2: Charakteristische Werte für die Low-Level
Flüssigkeitsszintillationszählung von ^{14}C

Kohlenstoffmenge (g)	CO_2 -Absorptionslösung						Benzol
	0,8	2,0	3,0	5,3	3,2		
Zähler	BF 5.000 (Bertold)	GVZ II	GVZ II	GVZ I	GVZ II	GVZ I	Mark II/2 (Searle Co.) Nylon
Behälter/Zählfläschch.	Glas	Quarzküvette					
Volumen (ml)	24	70	100	170	170	25,5*	
Absorber-Vol. (ml)	11,5	30	45	80	80	4,0	
Szintillator-Vol. (ml)	11,5	30	45	120	80	0,16	
Meßzeit (min)	1000	500-1000	1000	1000	1000	1000	
Zählrate im ^{14}C -Kanal:							
Nullrate, n_0 (cpm)	10,1	9,8	12,0	24,2	15,4	22,4	2,6
1,96 σ_{cs} (cpm)	0,20	0,19	0,2	0,31	0,24	0,27	0,10
1,96 σ_{exp} (cpm)	0,32 (24)	0,33 (20)	0,34 (11)	0,47 (8)	0,27 (4)	0,39 (10)	0,14 (57)
$t \sigma_{exp}$ (cpm)	0,34	0,36	0,40	0,58	0,44	0,46	0,14
Standard (130,7% mod.)							
$n_{1,96}$ (cpm)	17,2	33,3	47,2	63,9	70,2	88,5	44,7
1,96 σ_{cs} (cpm)	0,26	0,36	0,43	0,50	0,51	0,58	0,42
1,96 σ_{exp} (cpm)	0,53 (12)	0,39 (9)	0,39 (6)	0,64 (8)	0,11 (2)	0,88 (10)	0,62 (50)
$t \sigma_{exp}$ (cpm)	0,58	0,46	0,51	0,75	0,71	1,02	0,63
Zählwirkungsgrad (%)	49,5	66,4	66,2	74,6	58,3	70,3	74,2
Nachweisgrenze:							
NWG, c_s (% modern)	5,2	1,7	1,2	1,5	0,8	0,8	0,5
NWG, exp (% modern)	9,0	2,8	2,0	2,7	1,5	1,3	0,6

*) synthetisierte Benzolproben

Szintillator: Carbo-LumaTM; Absorber: Luma Sorb ITM
 GVZ - Großvolumenzähler mit versch. Photomultipliern: I (EMI 9829) und II (RCA 4501-V4)
 $n_{1,96}$ - Probenzählrate, brutto
 σ_{cs} - zählstatistische Standardabweichung ($P = 68,3\%$)
 σ_{exp} - experimentelle Standardabweichung ($P = 68,3\%$), abgeleitet aus verschiedenen Messungen gleicher Probenart, Anzahl der präparierten und gemessenen Proben in Klammern
 t - Faktor abgeleitet aus der Student-Verteilung für $P = 95\%$
 NWG, c_s - zählstatistische Nachweisgrenze ($P = 97,5\%$), bei einer Zählzeit von 1000 Minuten, sowohl für Probe, Null- als auch Standardprobe
 NWG, exp - experimentelle Nachweisgrenze ($P = 97,5\%$) abgeleitet aus Gl. (3.1), wobei $\sigma(n_1) = \sigma(n_0) = t \sigma(n_0)_{exp}$

4. UNTERSUCHUNGEN IM GELÄNDE:
 FRÄNKISCHES ALBVORLAND

4.1 Topographischer, geologischer und hydrogeologischer
 Überblick

4.1.1 Topographie:

Das Untersuchungsgebiet umfaßt Teile der Südlichen Frankenalb und des Fränkischen Albvorlands. Es befindet sich südlich von Nürnberg im Raum der Gradabteilungsblätter 1 : 50.000 6732 Schwabach, 6734 Neumarkt, 6932 Hilpoltstein und 6934 Beilngries (Abb. 4.1).

Durch das Gebiet zieht der Albtrauf, dem in etwa die europäische Wasserscheide folgt. Der südöstliche Teil entwässert zur Donau hin, der nordwestliche Teil gehört dem Regnitz-Pegnitz-Main-System an.

4.1.2 Geologie:*)

Das Untersuchungsgebiet befindet sich im Bereich der durch die Ablagerungen des Jura gekennzeichneten Südlichen Frankenalb und dem nordwestlich anschließenden Keupervorland. Entsprechend dem geologischen Baustil tauchen dabei alle Schichten des Jura und Keuper mit ca. 1° nach Südosten ab. Der geologische Aufbau ist schematisch in Abb. 4.2 dargestellt, in der auch die verschiedenen Quellhorizonte und die austretenden Quellen angegeben sind.

Während die Ablagerungen des Jura vornehmlich marinen Ursprungs sind, sind die des Keupers im wesentlichen terrestrisch entstanden. Gemäß

*) Der geologische wie auch der hydrologische Überblick wurde in dankenswerter Weise von Dipl. Geol. Dr. J. Rietzler c/o EWAG, Hochhaus, Am Plärrer 43, 8500 Nürnberg 17, verfaßt.

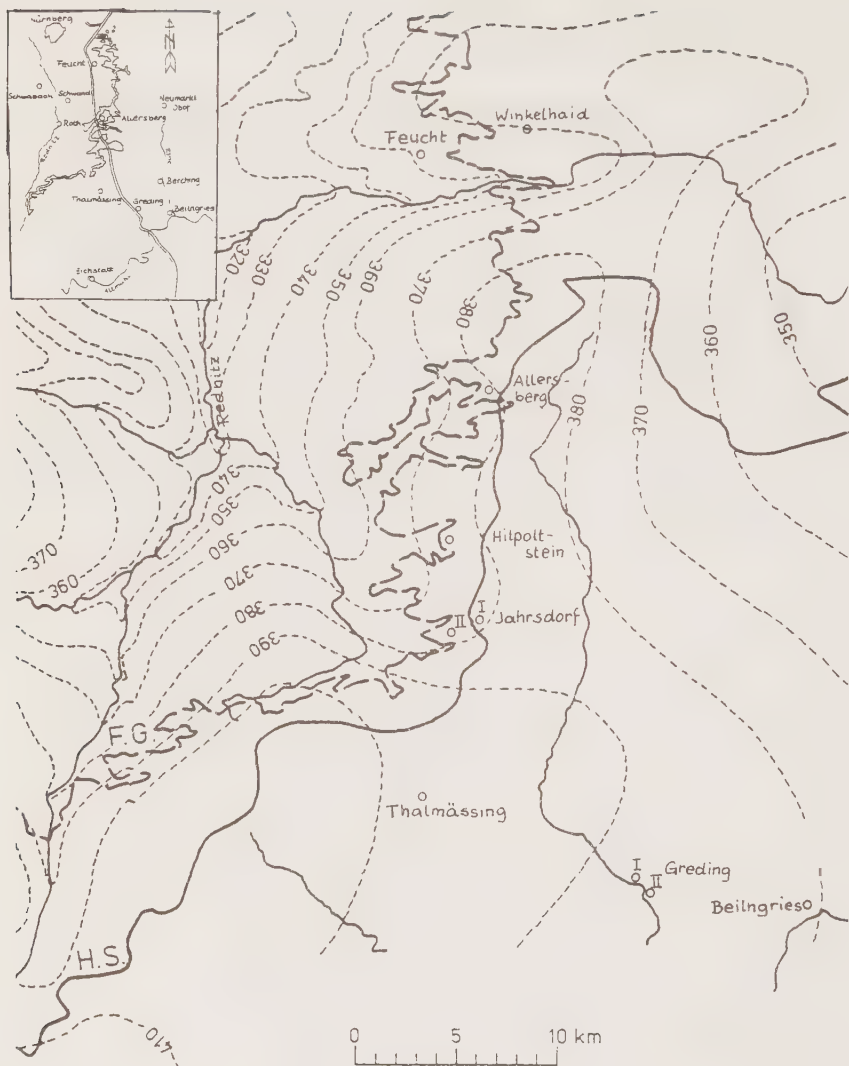


Abb. 4.1:

Untersuchungsgebiet Fränkisches Albvorland:
 Grundwasserhöhengleichen mit orderirdischer Hauptwasser-
 scheide (H.S.), Feuerlettengrenze (F.G.) und topographische
 Übersichtskarte des Untersuchungsgebiets. (Die Karte der
 Grundwasserhöhengleichen wurden von Ltd. Reg.Dir. Dr. Andres,
 Bayer. Landesamt für Wasserwirtschaft, zur Verfügung gestellt).

dem aufgezeigten geologischen Aufbau ist die Sandsteinfolge des Keupers im nordwestlichen Vorland an der Oberfläche anstehend und von zum Teil nicht aushaltenden Zwischenletten unterbrochen. Unter der Frankenalb und dem unmittelbaren Vorland hingegen sind die Sandsteine vollständig von mächtigen Tonhorizonten des oberen Mittleren Keupers (Feuerletten) sowie des Lias und Doggers bedeckt.

4.1.3 Hydrogeologie:

Wenn auch der geologische Aufbau der Keuperabfolgen im gesamten Bearbeitungsgebiet als relativ einheitlich angenommen werden kann, so ist die Hydrogeologie des Keupers sehr viel komplizierter.

Wegen der nicht aushaltenden tonigen Zwischenlagen zwischen den Sandsteinhorizonten des Keupers bilden sich lokal eigene, generell gespannte Grundwasserstockwerke, zum Teil mit Mischgrundwasserspiegel mehrerer Sandsteinhorizonte (z.B. GRIMM 1979, RIETZLER 1979).

Nach ANDRES & GEYH (1968) und RIETZLER (1979) sind im unbedeckten Gebiet nahezu alle Gewässer Vorfluter des Keupergrundwassers. Deswegen beeinflussen hier die Flüsse den Verlauf der Grundwasserhöhen (Abb. 4.1). Für den Bereich des bedeckten Keupers wird vermutet, daß die Talfüllung aus Lockergesteinen der Donau und der Altmühl Vorflutfunktionen ausüben; deswegen beeinflussen die übrigen Vorfluter den Grundwasserhöhenverlauf nicht mehr.

Aufgrund der unterschiedlichen hydrogeologischen Voraussetzungen unterscheidet sich der Chemismus des Grundwassers im bedeckten und unbedeckten Gebiet (RIETZLER 1979).

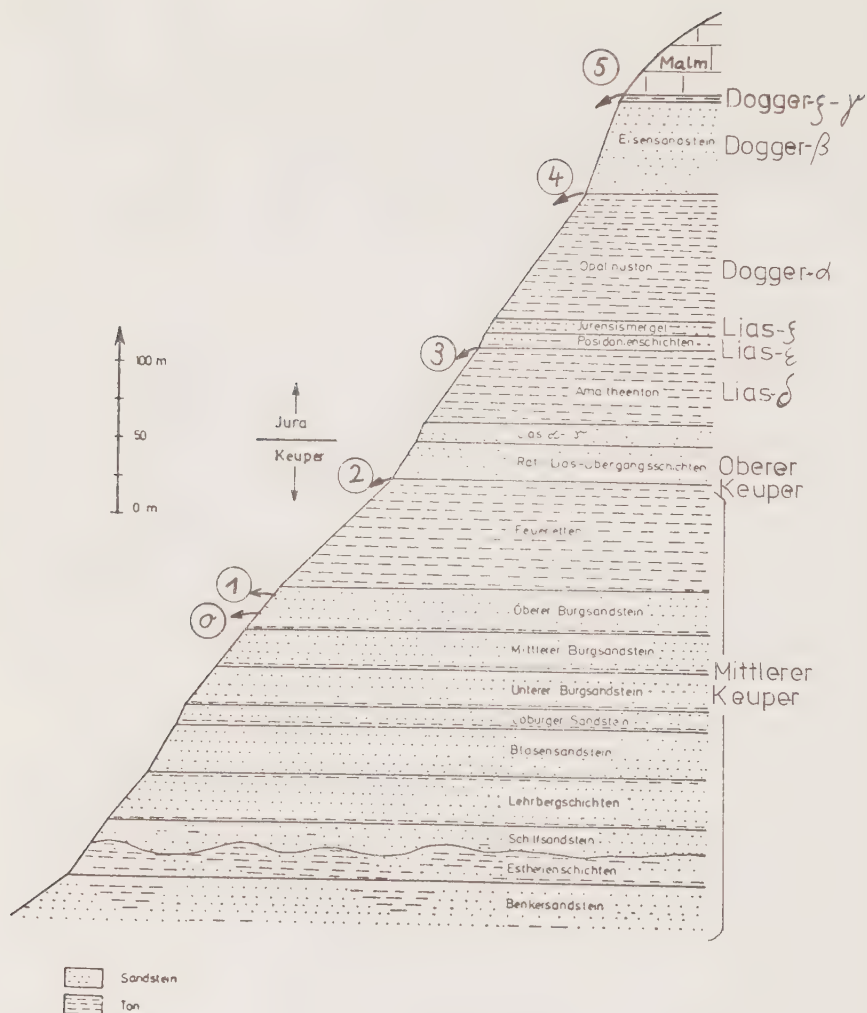


Abb. 4.2:

Untersuchungsgebiet Fränkisches Albvorland:
Schematischer Schnitt durch den Keuper und Jura Mittel-
frankens (nach BIRZER 1968 entnommen aus RIETZLER 1979).
Kennzeichnung der untersuchten Quellen verschiedener
Austrittshorizonte: 0 und 1 Keupersandstein, 2 Keuper/Lias,
3 Lias δ/ϵ -Grenze, 4 Eisensandstein / Opalinuston-Grenze,
5 Malm (Benennung der Quellhorizonte nach SEILER 1979)

Im unbedeckten Gebiet kann aufgrund von zahlreichen Laborversuchen mit mittleren Durchlässigkeitsbeiwerten k_f der Keupersandsteine von ca. $1,1 \cdot 10^{-5}$ m/s gerechnet werden (RIETZLER 1979, S. 74 ff). Im bedeckten Gebiet ergeben sich nach Messungen von RIETZLER (EWAG, Nürnberg) ebenfalls mittlere Durchlässigkeitsbeiwerte von ca. $1 \cdot 10^{-5}$ m/s. Demgegenüber schwanken die Durchlässigkeitsbeiwerte k_f des tonigen Deckgebirges zwischen 10^{-8} und 10^{-12} m/s, wobei nach derzeitiger Kenntnis der Amaltheenton des Lias Delta die niedrigsten Durchlässigkeitsbeiwerte von $1,0 \cdot 10^{-12}$ m/s aufweist.

Die mittleren dränbaren Porositäten ϵ der Keupersandsteine betragen nach bisher nicht veröffentlichten Untersuchungen von RIETZLER (EWAG, Nürnberg) $19,4 \pm 7,1\%$ (104 Proben, 95% Streubereich), das Klufthohlraumvolumen wird nach ANDRES (in BERGER 1967) zu ca. 0,5-1% angegeben.

Die Druckgrundwasserspiegelgefälle I unterscheiden sich gemäß den unterschiedlichen hydrogeologischen Gegebenheiten wie folgt:

Nach ANDRES & GEYH (1970) ist im bedeckten Gebiet mit einem Spiegelgefälle von 0,8‰ zu rechnen, dagegen liegen nach RIETZLER (1979) im unbedeckten Gebiet mittlere Grundwassergefälle von 5‰ vor. Die Grundwasserbewegung findet sowohl im Kluft- wie im Porenraum der Keupersandsteine statt. Die Klüfte können dabei als Drainagewege für das Porengrundwasser wirken; deswegen ist die Grundwasserführung von z.B. Kluftquellen im wesentlichen ausgeglichen.

Zur Ermittlung des dränbaren Anteils und damit zur näherungsweise Bestimmung der Abstandsgeschwindigkeit v_a ist demnach das Porenvolumen und nicht das Kluftvolumen einzusetzen. Aufgrund der o. g. Daten ergeben sich für den bedeckten Keuper Werte von

$$v_a = \frac{k_f I}{\xi} = 1,4 \pm 0,4 \text{ m/a}, \quad (4.1)$$

v_a = Abstandsgeschwindigkeit (m/a)

k_f = Durchlässigkeitsbeiwert (m/s)

I = Druckwasserspiegelgefälle

ξ = Porosität

für den unbedeckten porösen Keuper Werte von

$$v_a = 9,1 \pm 4,0 \text{ m/a}.$$

Danach ist die angenäherte horizontale Grundwassergeschwindigkeit im bedeckten Gebiet um etwa den Faktor 6 niedriger anzusetzen als im unbedeckten Gebiet. Die ermittelten Grundwasserfließgeschwindigkeit im unbedeckten Gebiet kann nur als Schätzwert angesehen werden.

Die mittlere Grundwasserneubildung wird im unbedeckten Gebiet zu $2,2 - 5,3 \text{ l/s km}^2$ angegeben (RIETZLER 1979). In diesen Werten ist die künstliche Grundwasseranreicherung nicht berücksichtigt.

Wegen der niedrigen Durchlässigkeit des tonigen Deckgebirges muß die vertikale Komponente der Grundwasserneubildung im Bereich des bedeckten Gebietes nach derzeitiger Kenntnis als sehr viel kleiner angesehen werden.

4.2. Isotopenuntersuchungen und chemische Analysen

Nur mit Hilfe von Isotopenuntersuchungen und hydrochemischer Analysenwerten soll versucht werden Aussagen über die Grundwasserherkunft, das Grundwasseralter und die Grundwasserfließgeschwindigkeit zu ermitteln.

Zur Interpretation von ^{14}C -Gehaltsmessungen aus Wasserproben nach den verschiedenen Modellvorstellungen müssen neben den Isotopengehalten des Wassers (^{14}C , ^{13}C , ^3H , ^2H und ^{18}O) die chemischen Analysenwerte der Wasserprobe und die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des CO_2 im Bodengas und des Gesteinscarbonats vorliegen.

4.2.1 ^{13}C im Bodengas

Im Untersuchungsgebiet wurden vom September 1979 bis Mai 1980 an 10 verschiedenen Entnahmestellen (Abb. 4.3) 19 Bodengasproben aus Tiefen zwischen 10 und 150 cm entnommen. Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte lagen zwischen -25 und -11,5‰ (s. Anhang VI, Tab. 1) bei einem Mittelwert von $-22,5 \pm 0,7\%$ (15 Proben, 95% Vertrauensbereich), wobei Werte mit einem $\delta^{13}\text{C}_g < -20\%$ nicht mitberücksichtigt wurden, weil diese möglicherweise durch Kontamination aus der Atmosphäre beeinflusst sind. Ein an zwei Stellen in der Nähe der Quellen Q 22, Q 23 und Q 24 aufgenommenes $\delta^{13}\text{C}$ -Tiefenprofil (Abb. 4.4) zeigte eine deutliche Abnahme der $\delta^{13}\text{C}_g$ -Werte von -17,5‰ bei einer Tiefe von 70 cm auf -21,8‰ bei einer Tiefe von 150 cm.

Im Einklang mit diesen Werten sind die aus den Probenentnahmen am 5.3. und 3.5.1980 gemessenen $\delta^{13}\text{C}_g$ -Werte von -13,8‰ und -11,5‰ aus einer Bodentiefe von 40 bzw. 10 cm. Die Abnahme der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von der Bodenoberfläche zu grösseren Tiefen hin, ist bedingt

- a) durch Eindringen von atmosphärischem CO_2 ($\delta^{13}\text{C} \approx -8\%$) in die obersten, sehr porösen Bodenschichten, insbesondere in Zeiten sehr geringer CO_2 -Produktion im Boden, und
- b) durch einen von DOERR (1980) beschriebenen Isotopentrenneffekt, der durch die CO_2 -Diffusion vom Boden in die Atmosphäre bedingt ist und zu einer ^{13}C -Anreicherung im Bodengas- CO_2 um etwa 4 ‰ führt.

Diese Effekte, insbesondere die Durchmischung des Bodengas- CO_2 mit atmosphärischem CO_2 , sind an denjenigen Probenentnahmestellen nicht so deutlich zu erkennen, bei denen die obersten Bodenschichten tonig sind und daher für Gase wenig wegsam verdichtet sind.



Abb. 4.3:

Die Bodengas-Probenentnahmestellen im Untersuchungsgebiet Fränkisches Albvorland zur Bestimmung des $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ -Werts im CO_2 sind mit einem Pfeil gekennzeichnet. (Brunnen-Nr. sind durch Zahlen, Quellen durch Zahlen in Kreisen angegeben).

Andere Autoren haben zum Teil ähnliche Resultate erhalten. DOERR (1980) führte 43 ^{13}C -Messungen an Bodengasproben durch, die in der Nähe von Heidelberg in sandigen Böden mit 5-10 cm Humusauflage an zwei Probenentnahmestellen bei Bodentiefen zwischen 10 und 60 cm vom März bis November 1979 entnommen wurden. Aus diesen Messungen ergibt sich ein $\delta^{13}\text{C}_g$ -Mittelwert von $-22,8 \pm 0,7\%$ (95% Vertrauensbereich). Im Meßzeitraum sind keine jahreszeitlichen Schwankungen erkennbar. RIGHTMIRE (1978) bestimmte in den USA in einem Sandboden, der mit etwa 30 cm Humus bedeckt ist, über ein Jahr den ^{13}C -Gehalt am CO_2 der Bodenluft. Die $\delta^{13}\text{C}_g$ -Werte lagen vom Oktober bis Mai bei etwa $-9,6\%$ und vom Juli bis September bei $-21,5\%$. REARDON et al. (1979) erhielten in Kanada in einem sandigen Boden bis zu einer Tiefe von 10 m über einen Zeitraum von etwa einem Jahr $\delta^{13}\text{C}_g$ -Werte im Bodengas- CO_2 , die zwischen -23 und -19% lagen. Nach persönlicher Mitteilung von Herrn Prof. Dr. P. Fritz sind die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte bei -19% auf Präparationsfehler zurückzuführen. Sie dürften nicht schwerer als etwa -21% sein.

Aus allen Meßergebnissen ist zu folgern, daß der als repräsentativ für die Zeit der Grundwasserneubildung anzusehende $\delta^{13}\text{C}_g$ -Wert des CO_2 nur angenähert aus ^{13}C -Bodenluftmessungen erhalten werden kann; insbesondere in geringen Bodentiefen kann eine Verfälschung durch atmosphärisches CO_2 auftreten. Aus den hier dargestellten Meßwerten für geringe Bodentiefen und aus eigenen Messungen in der Münchner Schotterebene (noch nicht abgeschlossen) für Bodentiefen bis zu 26 m kann auf einen Wert

$$\delta^{13}\text{C}_g = (-23 \pm 1) \%$$

im CO_2 des Bodengases geschlossen werden. Dieser Wert ist aber nur für die jüngste Vergangenheit als repräsentativ anzusehen. Auf den ^{13}C -Gehalt des Bodengas- CO_2 vor der Industrialisierung, also vor etwa 1850, kann nur indirekt, z. B. über ^{13}C -Messungen an Baumringen geschlossen werden. Die von z. B. GRINSTED et al. (1979) durchgeführten Messungen zeigen für Baumringe, die nach 1900 gewachsen sind, einen ^{13}C -Antstieg von etwa 2% .

Falls aus diesen Untersuchungsergebnissen allgemein aus dem ^{13}C -Gehalt in Baumringen auf den ^{13}C -Gehalt im CO_2 des Bodengases geschlossen werden darf, kann für CO_2 im Bodengas für die Zeit vor Beginn der Industrialisierung für die nördliche Hemisphäre und für C-3-Pflanzen ein Wert von

$$\delta^{13}\text{C}_g = (-21 \pm 1) \text{‰}$$

angenommen werden.

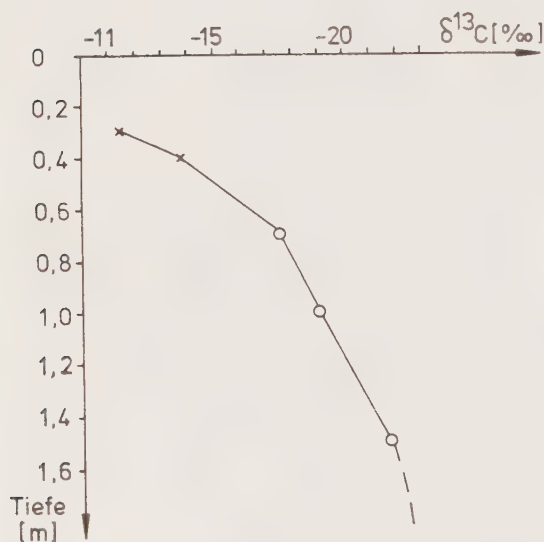


Abb. 4.4:

Untersuchungsgebiet Fränkisches Albvorland:
 $\delta^{13}\text{C}$ -Tiefenprofil im CO_2 der Bodenluft bei den Probenentnahmestellen Q 22, Q 23 und Q 24 am 14.11.1979 (o) und am 5.3.1980 bzw. 3.5.1980 (x) beprobt.
 ----- extrapoliert.

4.2.2 ^{13}C und ^{18}O im Gestein

Zur Interpretation von ^{14}C - und ^{13}C -Gehaltsmessungen an Grundwasserproben des Untersuchungsgebiets wurde der ^{13}C - und ^{18}O -Gehalt im Carbonatanteil von Gesteinsproben bestimmt (s. Anhang VI, Tab. 2). Die Proben wurden aus Schichten des Mittleren und Oberen Keupers und aus verschiedenen Bereichen der Juraformation entnommen. Insgesamt wurden 62 Proben aus 6 verschiedenen Tiefbohrungen und 9 Proben aus verschiedenen oberflächennahen Aufschlüssen untersucht. In Abb. 4.5 sind die gemessenen $\delta^{13}\text{C}_\text{G}$ -Werte gegen

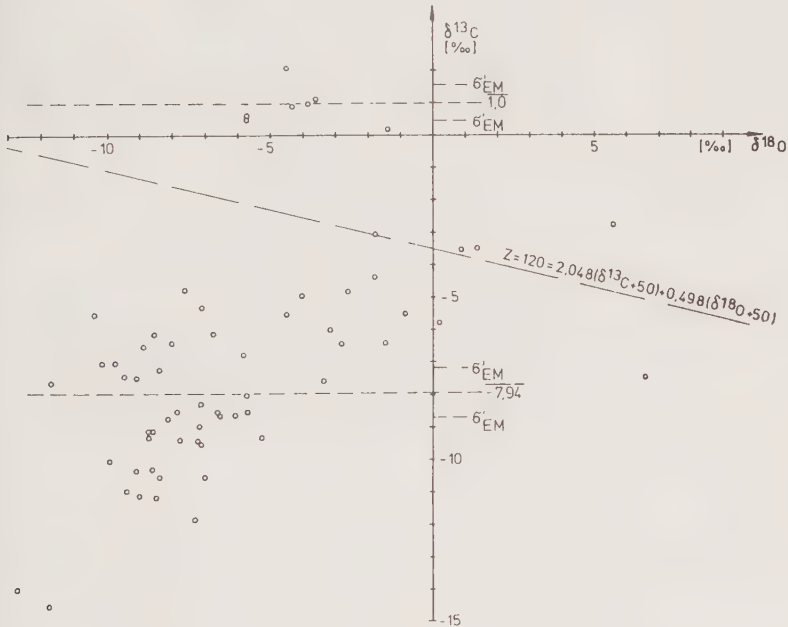


Abb. 4.5:

Untersuchungsgebiet Fränkisches Albvorland:
 $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$ Relation von Gesteinsproben. Angabe der Probenentnahmestellen siehe Anhang VI, Tab. 2. Eingezeichnete Gerade Z siehe Text.

die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte aufgetragen. Die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte streuen im Bereich von -13 bis +6‰, wobei etwa 2/3 der Werte zwischen -10 und -5‰ liegen. Die $\delta^{13}\text{C}_\text{G}$ -Meßwerte können in zwei Gruppen gegliedert werden. Die eine Gruppe umfaßt Werte zwischen 0 und +2‰ mit einem Mittelwert von +1,0‰ und einer Standardabweichung von $\pm 1,3\%$ (95% Vertrauensbereich). Diese Meßwerte resultieren von Proben aus Malmschichten und aus dem unteren Keuper und erlauben - in Übereinstimmung mit der vorherrschenden geologischen Meinung - den Schluß, daß diese Kalksteine in einem marinen Milieu gebildet worden sind. Die $\delta^{13}\text{C}_\text{G}$ -Meßwerte der zweiten Gruppe liegen zwischen -14 und -3‰ mit einem Mittelwert von -7,9‰ und einer Standardabweichung von $\pm 0,8\%$ (95% Vertrauensbereich). Diese Proben stammen alle aus dem Mittleren und Oberen Keuper sowie aus dem untersten Lias. Der Eintrag des im Gestein oder in den Tonschichten vorhandenen Carbonats ist auf festländische Ablagerungsbedingungen der Keuperschichten unter anderen Klimabedingungen als heute zurückzuführen. Die höheren Liasschichten sind dagegen nach geologischer Auffassung marinen Ursprungs, wobei die Carbonatablagerungen in Festlandsnähe erfolgten. Die gemessenen Daten sind auch in Übereinstimmung mit den von KEITH & WEBER (1964) berechneten Kennziffern Z (s. Abb. 4.5 und Anhang VI, Tab. 2), die aus $\delta^{13}\text{C}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Meßwerten von Jurakalken abgeleitet sind:

$$Z = 2,048 (\delta^{13}\text{C} + 50) + 0,498 (\delta^{18}\text{O} + 50) \quad (4.2)$$

$Z < 120$ läßt auf Bildung in Süßwasser, $Z > 120$ auf Bildung in marinem Milieu schließen.

Abb. 4.6 und 4.7 zeigen die $\delta^{13}\text{C}_\text{G}$ - bzw. $\delta^{18}\text{O}$ -Profile des Carbonatanteils der Gesteinsproben aus verschiedenen Tiefen der Tiefbohrung Feucht 5^{*)} und Jura-Schwarzach-Thalach 3^{*)}

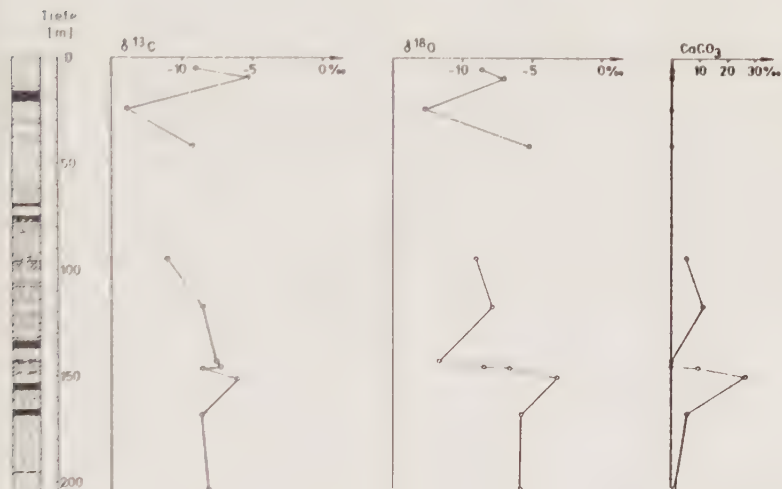


Abb. 4.6.

Untersuchungsgebiet Fränkisches Albvorland:
 $\delta^{13}\text{C}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Profil des Carbonatanteils im Keuper der Bohrung Feucht 5. Die Angabe des CaCO_3 bezieht sich auf das bei der Präparation erhaltene CO_2 . Das aus RIETZLER (1978) entnommene Bohrprofil weist abwechselnd tonige (Ton weiß , Ton rot) und sandige () Schichten auf.

*)

Herrn Dr. Rietzler, EWAG Nürnberg, wird für die Bereitstellung der Proben der Bohrung Feucht 5, und Herrn Thomas vom Wasserzweckverband Jura-Schwarzach-Thalach, für die Proben der Bohrung 3 gedankt.

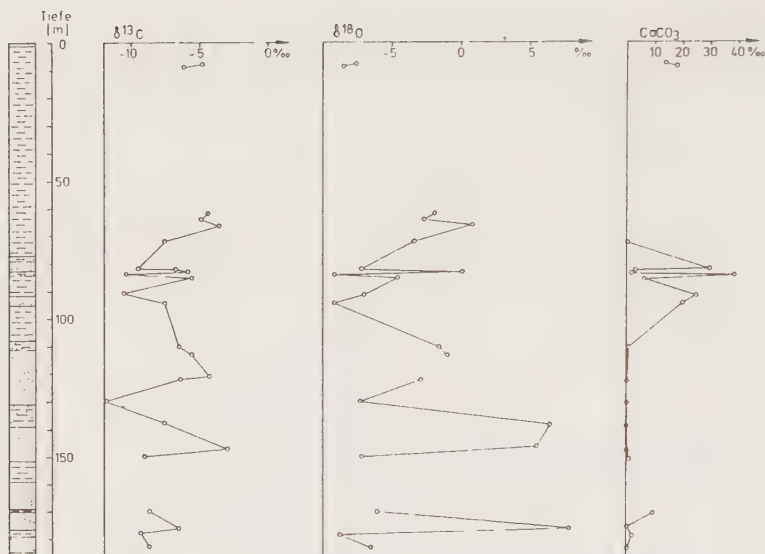


Abb. 4.7:

Untersuchungsgebiet Fränkisches Albvorland:

$\delta^{13}\text{C}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Profil des Carbonatanteils in der Bohrung 3 der Jura-Schwarzach-Thalach-Gruppe. Die Angabe des CaCO_3 -Gehalts bezieht sich auf das bei der Präparation erhaltene CO_2 . Das Bohrprofil wurde von ORegDir. Dr. ANDRES, Bayer. Landesamt für Wasserwirtschaft, zur Verfügung gestellt.

Ähnliche Schwankungsbreiten der $\delta^{13}\text{C}$ - bzw. $\delta^{18}\text{O}$ -Meßwerte werden für alle untersuchten Bohrungen erhalten. Der Anteil des anorganischen Kohlenstoffs der untersuchten Sandstein- und Tonproben, bezogen auf CaCO_3 , liegt zwischen 0,01 und 20 Gew.-%.

Am Beispiel von $\delta^{13}\text{C}_G$ -Messungen an rezenten Kalktuffen, die am Austritt der Quelle Q 7 vorgefunden wurden, kann die Variation der Süßwassercarbonate dargelegt werden. Der Kalktuff entsteht dort längs des gegen die Atmosphäre offenen Wassergerinnes an Blättern und kleinen Ästchen. Die etwa 3, 17 und 30 m vom Quellaustritt gesammelten Proben ergaben $\delta^{13}\text{C}_G$ -Werte von -11,1, -10,5 und -10,2‰, woraus ein deutlicher Anstieg der $\delta^{13}\text{C}_G$ -Werte mit zunehmender Fließstrecke zu ersehen ist. Wasserproben, die direkt am Quellaustritt entnommen wurden, ergaben einen $\delta^{13}\text{C}$ -Wert von -13,3‰ bei einer HCO_3^- - und $\text{CO}_{2\text{aq}}$ -Konzentration von 1,7 mmol/l H_2O und einer Temperatur von im Mittel 10°C, was entspricht etwa dem aus Gl. (2.42) berechneten $\delta^{13}\text{C}_G$ -Wert von -13,3‰, falls $\delta^{13}\text{C}_g = -23$ ‰ und $\delta^{13}\text{C}_c = 0$ ‰ angesetzt wird.

Der $\delta^{13}\text{C}_G$ -Wert des ausgefällten Carbonats kann angenähert aus Gln. (2.35), (2.36) und (2.42) berechnet werden:

$$\delta^{13}\text{C}_G = \delta^{13}\text{C}_c - \frac{1}{2} \left((\text{CO}_2)_{\text{aq}} \left(\epsilon_{g/\text{HCO}_3^-} - \epsilon_{G/\text{HCO}_3^-} \right) + (\text{HCO}_3^-) \epsilon_{G/\text{HCO}_3^-} \right) \quad (4.3)$$

Mit den oben angegebenen Werten ergibt sich $\delta^{13}\text{C}_G$ direkt am Quellaustritt zu -12,3‰. Der in Abhängigkeit von der Fließstrecke des Wassers exponentielle Anstieg von $\delta^{13}\text{C}_G$ kann auf einen kinetischen Trenneffekt bei der Carbonatausfällung hinweisen.

Für die $\delta^{13}\text{C}_g$ -Werte des Bodengas- CO_2 kann ein Schwankungsbereich zwischen -24 und -20‰ angenommen werden (Abschn. 4.2.1). Damit dürften nach Gl. (4.3) die $\delta^{13}\text{C}_g$ -Werte der ausgefällten Süßwassercarbonate zwischen -12 und -8‰ schwanken. Läuft jedoch die Grundwasseraufhärtung unter anderen Klimaverhältnissen mit möglichen $\delta^{13}\text{C}_g$ -Werten des Bodengas- CO_2 zwischen -17 und -13‰ ab, so können Carbonatablagerungen mit einem $\delta^{13}\text{C}_g$ zwischen -8 und -5‰ auftreten. Nach den beobachteten $\delta^{13}\text{C}_g$ -Werten kann daher im Untersuchungsgebiet die Bildung des Carbonatzements der Sandsteine unter einem anderen Klima als heute abgelaufen sein.

Zusammenfassend muß festgestellt werden, daß der in einigen Rechenmodellen zur Ermittlung des ^{14}C -Anfangsgehalts benötigte $\delta^{13}\text{C}_g$ -Wert des Gesteins für das Untersuchungsgebiet nicht eindeutig angegeben werden kann, da die beiden Gruppen von $\delta^{13}\text{C}_g$ -Werten eine zu große Standardabweichung der Einzelwerte aufweisen:

Gruppe I:

$$+ 2\text{‰} > \overline{\delta^{13}\text{C}_g} > 0\text{‰} \quad \overline{\delta^{13}\text{C}_g} = + 1,0\text{‰} \quad \begin{array}{l} \pm 1,3\text{‰} \text{ (95\% Vertrauensbereich des Mittelw.)} \\ \pm 3,4\text{‰} \text{ (95\% Streubereich des Einzelwertes)} \end{array}$$

Gruppe II:

$$-3\text{‰} > \overline{\delta^{13}\text{C}_g} > -14\text{‰} \quad \overline{\delta^{13}\text{C}_g} = -7,9\text{‰} \quad \begin{array}{l} \pm 0,8\text{‰} \text{ (95\% Vertrauensbereich des Mittelw.)} \\ \pm 5,9\text{‰} \text{ (95\% Streubereich des Einzelwertes)} \end{array}$$

4.2.3 Quell- und Grundwasser

Für wasserchemische Untersuchungen und Messungen von Isotopengehalten wurden im vorliegenden Untersuchungsgebiet aus 56 Grundwasseraufschlüssen (Brunnen) 100 Proben sowie aus 28 ober-

irdisch austretenden Quellen 115 Proben entnommen. Die Meßergebnisse sind in Anhang VI, Tab. 3 zusammengestellt. Die Aufarbeitung der Chemie- und Isotopendaten erfolgte mit Hilfe eines Tektronix 4051 Rechners.

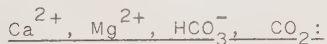
4.2.3.1 Hydrochemischer Überblick

Die Methodik der chemischen Einzelanalysen ist in Anhang IV beschrieben. Das Untersuchungsgebiet wurde nach der geologischen Beschaffenheit der Brunnenstandorte eingeteilt in ein offenes Gebiet (=o.), ein Übergangsgebiet zwischen offenem und bedecktem Gebiet (=o**→**b.) sowie in ein bedecktes Gebiet (=b.) (Abschn. 4.1 und Abb. 4.1).

Es wurden nur Brunnen berücksichtigt, die Wasser aus dem Keuper fördern.

Nach den in Abb. 4.8 und Anhang VI, Tab. 3 dargestellten hydrochemischen Parametern sind die verschiedenen "Quellentypen" mit Ausnahme des Quelltyps O (nur 1 Wert) nicht deutlich zu unterscheiden. Dagegen zeigen die verschiedenen "Brunnentypen" z. T. erhebliche Unterschiede in ihrer chemischen Zusammensetzung. Auffallend ist, daß alle Quellen relativ hohe Cl^- und NO_3^- -Konzentrationen aufweisen, die anthropogen bedingt sind. Diese Ionen sind auch in verschiedenen Brunnenwässern des offenen Gebietes (o.) nachzuweisen, dagegen im bedeckten Gebiet (b.) nur in Ausnahmefällen und dann nur in sehr niedrigen Konzentrationen.

Im einzelnen ist zu den hydrochemischen Parametern der Brunnenwässer zu bemerken:



Deutliche Zunahme von o. nach b.. Das Verhältnis von Ca/Mg bleibt dabei konstant.

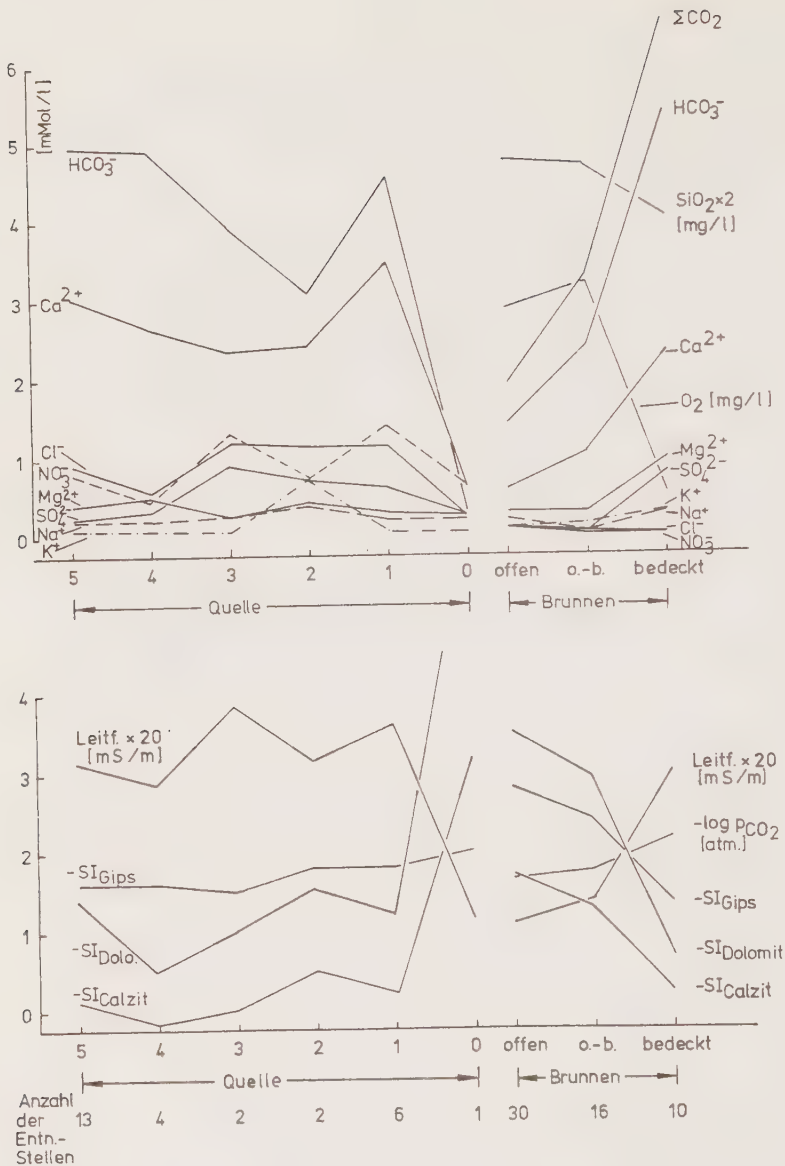


Abb. 4.8:

Untersuchungsgebiet Fränkisches Albvorland:
Chemische Zusammensetzung von Grundwässern der ver-
schiedensten Quelltypen (s. Abb. 4.2) und Brunnentypen
aus dem offenen, offen-bedeckten (o.-b.) und bedeckten
Teil des Untersuchungsgebiets

P_H :

Anstieg von 6,70 bei o. über 6,86 bei o-b. bis 7,05 bei b.; umgekehrt verhalten sich die

Sättigungsindices für Calzit, Dolomit und Gips:

Sie weisen einen Anstieg von o. nach b. auf. Auch für die in b. analysierten Wässer ist in den meisten Fällen eine Untersättigung nachzuweisen. Der Sättigungsindex für Calzit steht in Verbindung mit der aggressiven Kohlensäure. (Sättigungsindex (Calzit) < 0 bedeutet kalkaggressive Kohlensäure).

$\log P_{CO_2}$:

Abfall von o. nach b. von -1,64 auf -2,17, was einer Änderung des CO_2 -Gehalts der Bodenluft von 2,3 auf 0,7% im offenem System entsprechen würde.

SiO_2 :

Die Abnahme von etwa 9 mg/l H_2O bei o. und o-b. auf 8 mg/l H_2O bei b. kann innerhalb der Meßgenauigkeit nicht unterschieden werden.

Na^+, K^+, Cl^- :

Insbesondere Cl^- kann hier als Indikator für eine anthropogene Belastung des Grundwassers angesehen werden. Na^+ und K^+ können auch durch Ionenaustausch in das Grundwasser gelangen. Die deutliche Zunahme dieser Ionen in b. kann damit erklärt werden.

SO_4^{2-} :

Die Herkunft kann sowohl anthropogen als auch geologisch (sicher in b.) bedingt sein.

O_2 :

Im Mittel deutliche Abnahme von o. und o-b. nach b.. Die Mittelwerte sind aber mit hohen Standardabweichungen behaftet.

R_{H} : (Negativer Logarithmus des Wasserstoffdrucks)

Nach praktischer Erfahrung entsprechen die R_{H} -Werte folgenden Redoxeigenschaften (NEBE & NOESEL 1974):

R_{H} 0- 9 stark reduzierende Eigenschaften

R_{H} 9-17 vorwiegend schwach reduzierend

R_{H} 17-25 Systeme mit mehr oder weniger indifferenter Aussage

R_{H} 25-34 vorwiegend schwach oxidierend

R_{H} 34-42 stark oxidierende Eigenschaften

Die gemessenen R_{H} -Werte liegen zwischen 10 und 30. Ein paar Brunnen in b. weisen nach dem R_{H} -Wert schwach reduzierende Eigenschaften auf, diese Wässer riechen auch nach Schwefelwasserstoff.

4.2.3.2 Ergebnisse der Messungen der ^2H -, ^3H - und ^{18}O -Gehalte

Mit Hilfe des radioaktiven Isotops Tritium (^3H) und der stabilen Iso~~to~~pe Deuterium (^2H) und Sauerstoff-18 (^{18}O) kann für "junges" Grundwasser ein Alter bzw. ein Altersbereich angegeben werden. Dabei bildet ^3H die einzige von chemischen Einflüssen unabhängige Möglichkeit für die Bestimmung des ^{14}C -Anfangsgehalts (nähere Erläuterungen s. Anhang V). ^3H kann bei der Anwendbarkeit des Piston-Flow-Modells der Grundwasserströmung als Indikator für Wasseralter, die geringer als 30 Jahre sind, und, bei der Anwendbarkeit des hydrologischen Exponentialmodells, geringer als einige Jahrhunderte sind, verwendet werden. Eine Entscheidung, ob das hydrologische Exponentialmodell gilt, kann aus dem Vergleich der ^3H - und ^{14}C -Gehalte getroffen werden.

Die sinusartige jahreszeitliche Schwankung der $^2\text{H}/^1\text{H}$ - bzw. $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnisse in regionalen Niederschlägen (Input) erlaubt, bei Gültigkeit des hydrologischen Exponentialmodells, Grundwasseralter bis zu etwa fünf Jahren zeitlich zu erfassen (SIEGENTHALER 1971, STICHLER & HERMANN 1981). Dabei müssen allerdings mehrere Probenentnahmen über mindestens ein Jahr

hinweg gemacht werden. Weiter ermöglichen sie, falls die an Eiskernen beobachtete Erniedrigung der $\delta^{18}\text{O}$ - bzw. $\delta^2\text{H}$ -Werte von Eisproben mit einem Alter grösser als 10.000 Jahre auf Grundwasser übertragen werden kann, qualitativ Wasseralter von mehr als 10.000 ± 2.000 Jahre (Paläowasser) zu erkennen. Bereits erfolgte Gegenüberstellungen von ^{14}C -Wasseraltern mit ^{18}O - (BATH et al. 1979) bzw. ^2H -Gehalten (DAVIS et al. 1968) ergaben, daß bei Wässern, die vermutlich im Pleistozän bei tiefen Temperaturen gebildet wurden, die ^2H - und ^{18}O -Gehalte deutlich gegenüber jüngeren Wässern erniedrigt sind.

Im einzelnen ist zu den Isotopengehalten im Untersuchungsgebiet zu bemerken:

^3H :

Die Mittelwerte des ^3H -Gehalts für die einzelnen Quellen liegen zwischen 72 und 110 TU. Ausnahme bilden die Quellen Q 17 (63 TU) und Q 25 (24 TU). Unter Zugrundelegung des hydrologischen Exponentialmodells und einer ganzjährigen Grundwasserneubildung (Ganzjahresinput, s. Anhang A V) ergeben sich aus den ^3H -Messungen der meisten Quellwässer mittlere Verweilzeiten (MVZ), die kleiner als 10 Jahre sind oder zwischen 25 und 60 Jahren liegen, also nicht eindeutig anzugeben sind. Eine eindeutige Aussage zur MVZ kann nur aus den ^3H -Werten der Quelle Q 17 und Q 25 mit MVZ von 60-80 bzw. 110-130 Jahren gemacht werden (Anhang VI, Tab. 3).

Die Brunnenwässer zeigen ^3H -Gehalte von 0 bis 95 TU. In b. des Untersuchungsgebiets wurden im Mittel eine wesentlich niedrigere ^3H -Konzentration (2 TU) gemessen, als in o. (25 TU).

Bei Brunnenwässern mit einem ^3H -Gehalt > 1 TU, was mit wenigen Ausnahmen im ganzen Untersuchungsgebiet zutrifft, muß mit einer Zumischung von rezentem Grundwasser (Alter < 30 Jahre) mit einem mittleren ^3H -Gehalt von

150 ± 50 TU (gemittelte und zerfallskorrigierte ^3H -Gehalte von Niederschlägen der letzten 28 Jahre) zu älterem Grundwasser gerechnet werden.

^2H , ^{18}O :

Die δ -Werte der Quellwässer liegen zwischen $-77,4$ und $-68,0$ $\delta^2\text{H}\text{-}\%$ bzw. zwischen $-10,4$ und $-9,2$ $\delta^{18}\text{O}\text{-}\%$.

Sie erfüllen die $\delta^2\text{H}$ - $\delta^{18}\text{O}$ -Relation:

$$\delta^2\text{H} = 8 \cdot \delta^{18}\text{O} + (8,1 \pm 0,3) \%,$$

wobei der Steigungsfaktor 8 vorgegeben wurde.

Die δ -Werte der Brunnenwässer liegen zwischen -81 und -67 $\delta^2\text{H}\text{-}\%$ und zwischen $-11,1$ und $-9,2$ $\delta^{18}\text{O}\text{-}\%$ (Abb. 4.9). Sie erfüllen die $\delta^2\text{H}$ - $\delta^{18}\text{O}$ -Relation:

$$\delta^2\text{H} = 8 \cdot \delta^{18}\text{O} + (8,0 \pm 0,3) \%,$$

wobei ebenfalls der Steigungsfaktor 8 vorgegeben wurde.

Die für die Brunnen- und für die Quellwässer ermittelten $\delta^2\text{H}$ - $\delta^{18}\text{O}$ -Relationen können erwartungsgemäß nicht voneinander unterschieden werden. Nicht zu erwarten war, daß die Brunnenwässer im Mittel um $2,5$ $\delta^2\text{H}\text{-}\%$ und um $0,5$ $\delta^{18}\text{O}\text{-}\%$ höhere δ -Werte als die Quellwässer aufweisen und damit signifikant voneinander unterschieden werden können. Allerdings sind die Abweichungen der Einzelwerte von den Mittelwerten relativ groß. Zur Ermittlung der MVZ mit Hilfe des hydrologischen Exponentialmodells wurden mehrere Quellen über ein Jahr hinweg mehrmals beprobt und der ^{18}O -Gehalt des Wassers gemessen. Im Jahresgang der ^{18}O -Gehalte treten maximale Differenzen von $0,4$ $\delta^{18}\text{O}\text{-}\%$ auf. Dies ergibt nach Gl. (A V. 8) eine MVZ von mehr als 4 Jahren.

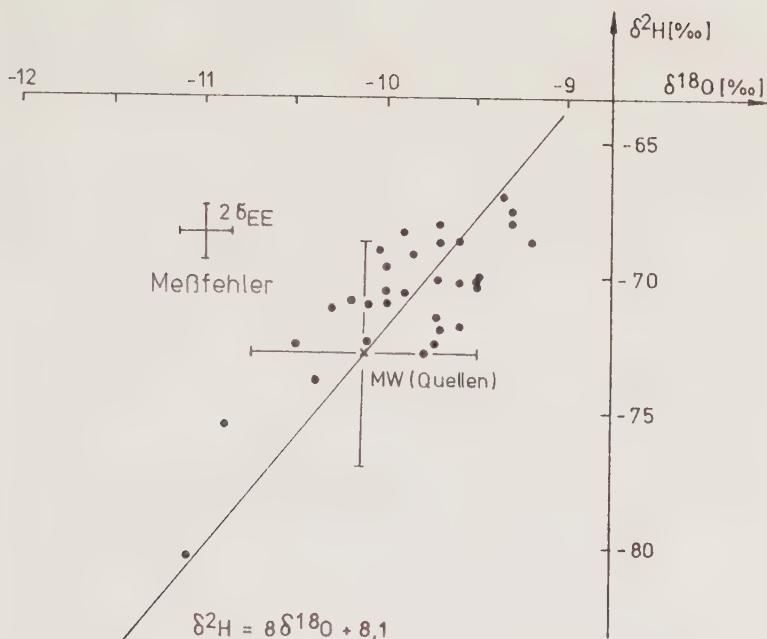


Abb. 4.9:

Untersuchungsgebiet Fränkisches Albvorland:

$\delta^2\text{H}$ - $\delta^{18}\text{O}$ -Relation der Brunnenwässer (Meßwerte s. Anhang VI, Tab. 3).

Zusätzlich ist der $\delta^2\text{H}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Mittelwert der untersuchten Quellwässer (x) mit zweifacher Standardabweichung des Einzelwertes eingetragen.

4.2.3.3 Bestimmung des ^{14}C -Anfangsgehalts

Zur Ermittlung des Wasseralters nach dem radioaktiven Zerfallsgesetz (Gl. (1.1)) ist die Angabe des ^{14}C -Anfangsgehalts A_0 notwendig. Wege zur Bestimmung von A_0 sind in den Abschn. 1.1.3, 1.1.4 und 2.4 beschrieben. In diesem Abschnitt sollen die aus den Chemie- und Isotopenanalysen der untersuchten Grundwässer ermittelten Daten (Anhang VI, Tab. 3) zur Berechnung von A_0 mit Hilfe der in Abschn. 2.4 dargestellten Modellüberlegungen verwendet werden. Es soll dabei geklärt werden, wieweit die einzelnen hydrochemischen und hydrologischen Modelle im vorliegenden Untersuchungsgebiet anwendbar sind.

4.2.3.3.1 Relationen zwischen dem ^{14}C -Gehalt und den übrigen Ergebnissen der Isotopen- und Chemieanalysen

- a) Relation zwischen ^{14}C -Gehalt und ^{18}O - bzw. ^2H -Gehalt: In Abb. 4.10 sind die $\delta^{18}\text{O}$ bzw. $\delta^2\text{H}$ -Werte gegen die ^{14}C -Gehalte aufgetragen. Man erkennt deutlich ein Absinken der $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^2\text{H}$ -Werte unterhalb eines ^{14}C -Gehalts von 10% modern. Mit Hilfe der von YURTSEVER (1976) aufgestellten empirischen Beziehung zwischen dem mittleren $\delta^{18}\text{O}$ -Wert (gewichtet mit den Niederschlagsmengen) und der mittleren Jahrestemperatur T ($^{\circ}\text{C}$)

$$\delta^{18}\text{O} = (0,34 \pm 0,03) \cdot T - 11,99 \text{ ‰} \quad (4.4)$$

ergibt sich für die Wässer mit einem ^{14}C -Gehalt grösser 15% modern und einem mittleren $\delta^{18}\text{O}$ -Wert von $-9,60 \pm 0,45\text{‰}$ eine Temperatur zur Zeit der Grundwasserneubildung von $7,0 \pm 1,5^{\circ}\text{C}$. Die heute gemessenen mittleren Jahrestemperaturen für den Raum Nürnberg liegen bei etwa 8°C (DEUTSCHER WETTERDIENST 1980) und sind somit mit der aus Gl. (4.4) berechneten Temperatur in guter Übereinstimmung. Die Wässer mit einem ^{14}C -Gehalt unter 10% modern weisen einen mittleren $\delta^{18}\text{O}$ -Wert von $-10,8 \pm 0,5\text{‰}$ auf. Die nach Gl. (4.4) berechnete Temperatur

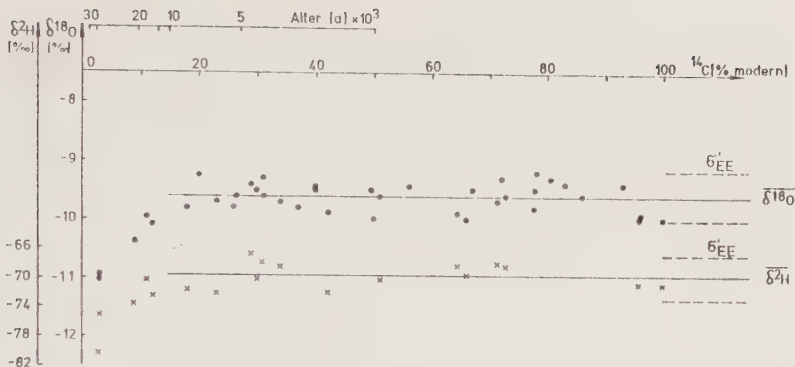


Abb. 4.10:

Untersuchungsgebiet Fränkisches Albvorland:

$\delta^{18}\text{O}$ (•) - und $\delta^2\text{H}$ -Werte (x) von Brunnenwässern. Das angegebene Wasseralter berechnet nach Gl. (1.1) für $A_0 = 50\%$ modern ist nur als Richtwert zu sehen. Die mittleren δ -Werte $\bar{\delta}$ mit Angabe der Standardabweichung des Einzelwertes (95% Streubereich), σ_{EE} , wurden aus Proben mit einem ^{14}C -Gehalt $> 15\%$ modern ermittelt.

von $3,5 \pm 1,3^\circ\text{C}$, gibt einen Hinweis, daß diese Wässer möglicherweise bei kälterem Klima (Pleistozän) gebildet wurden. Allerdings kann eine Abreicherung des ^{18}O und ^2H auch durch andere Effekte eingetreten sein, etwa dadurch, daß die Grundwasserneubildung durch Starkregen (Mengen-effekt), oder zu einer anderen Jahreszeit als heute erfolgte. Auch eine Veränderung der meteorologischen Strömungssysteme, und damit der Hauptwindrichtung, könnte eine Veränderung der ^2H - und ^{18}O -Gehalte zur Folge gehabt haben (s. z. B. MOSER & RAUERT 1981, FRITZ & FONTES 1980 und SONNTAG et al. 1978). Wertet man trotzdem die erniedrigten ^2H - und ^{18}O -Gehalte als ein Indiz für die Bildung dieser Grundwässer während der letzten Eiszeit, so kann mit Gl. (1.1) aus der Zeitspanne seit Ende der Eiszeit bis jetzt (etwa 10.000 a) und aus der ^{14}C -Konzentration von 10-12% modern unterhalb der δ -Werte eindeutig abnehmen (Abb. 4.10), ein minimaler ^{14}C -Anfangswert von 33-40% modern abgeleitet werden. Während das Chemiemischungsmodell ^{14}C -Anfangswerte $> 50\%$ modern ergibt. Dies wäre ein deutlicher Hinweis, daß im Grundwasserleiter eine Verringerung des ^{14}C -Anfangs-gehalts des Wassers erfolgt sein müßte.

b) Relation zwischen ^{14}C -Gehalt und Ionenaustausch:

Die Umwandlung von $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Wässern in NaHCO_3 -Wässer geschieht durch Kationenaustausch im Grundwasserleiter. Nach SCHWILLE (1954) zeigen Tonminerale, Glimmer und glimmerartige Mineralien, Glaukonit und Feldspate kationentauschende Eigenschaften. Die meisten dieser Mineralien dürften auch im Untersuchungsgebiet vorhanden sein. Der Kationenaustausch bewirkt eine Enthärtung des Wassers und eine Freisetzung von kalkaggressiver Kohlensäure, die dann weiteres Calcium auflösen kann (s. Abschn. 2.5 Beispiel 4: Ionenaustausch). Es wird angenommen, daß dieser Ionenaustausch langsam erfolgt und hohe Verweilzeiten des Grundwassers im Untergrund erfordert. Da die Alkaliionenkonzentration im Grundwasser teilweise auch auf anthropogenen Einfluß zurückgeführt werden kann (als Indikator kann in diesem Fall hier Cl^- und NO_3^- angesehen werden), werden zur Ermittlung der Abhängigkeit der Alkaliionenkonzentration (in $\text{mmol/l H}_2\text{O}$) von der ^{14}C -Konzentration (in % modern) nur Wässer berücksichtigt, die eine Cl^- -Konzentration von weniger als $0,1 \text{ mmol/l H}_2\text{O}$ aufweisen. Die in Abb. 4.11 dargestellten Meßwerte erfüllen angenähert die Beziehung:

$$(\text{Na}^+ + \text{K}^+ - \text{Cl}^-) = 0,70 \cdot e^{-0,026 \cdot (^{14}\text{C}\text{-Gehalt})} (\text{mmol/l H}_2\text{O}) \quad (4.5)$$

(Korrelationskoeffizient: 0,52), falls die Meßwerte aus dem ganzen Untersuchungsgebiet für die Ausgleichsrechnung verwendet werden. Falls nur Wertepaare aus dem bedeckten Gebiet berücksichtigt werden ergibt sich:

$$(\text{Na}^+ + \text{K}^+ - \text{Cl}^-) = 0,80 \cdot e^{-0,020 \cdot (^{14}\text{C}\text{-Gehalt})} (\text{mmol/l H}_2\text{O}) \quad (4.6)$$

(Korrelationskoeffizient: 0,70).

Aus Gl. (4.6) folgt, daß die Alkaliionenkonzentration bei einer Abnahme des ^{14}C -Gehalts von 70% modern auf 35% modern von $0,2$ auf $0,4 \text{ mmol/l H}_2\text{O}$ zunimmt. Diese Verdoppelung der $(\text{Na}^+ + \text{K}^+)$ -Konzentrationen im Wasser benötigte demnach eine Zeitspanne, die größer als 3.000 a ist.

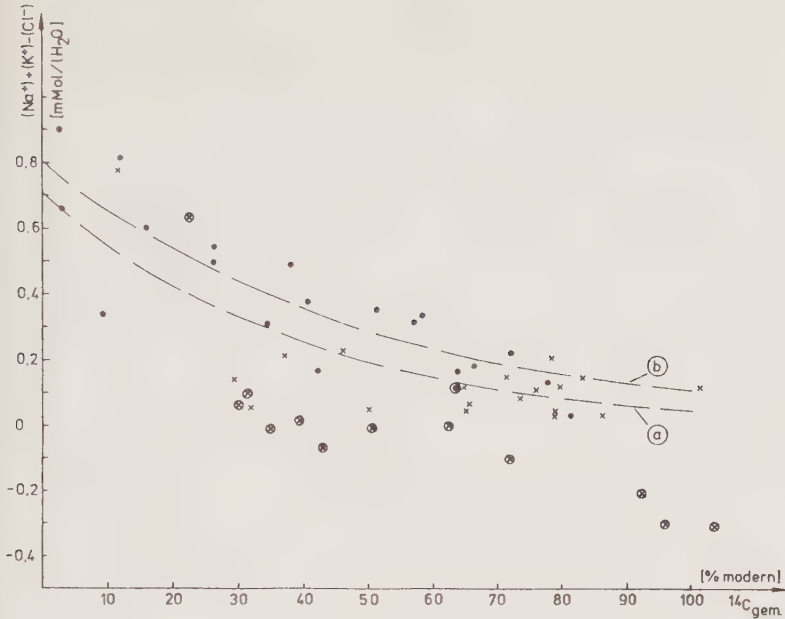


Abb. 4.11:

Untersuchungsgebiet Fränkisches Albvorland:
Relation zwischen dem ^{14}C -Gehalt und der Alkaliionen-
konzentration von Brunnenwässern aus dem offenen (x)
und bedeckten (•) Teil des Untersuchungsgebiets. Für
die empirisch ermittelten Ausgleichskurven wurden
Wässer mit einer $[\text{Cl}^-] > 0,1 \text{ mMol/l H}_2\text{O}$ (⊗ ⊙) nicht
berücksichtigt. Kurve a): Werte aus dem ganzen Unter-
suchungsgebiet (Gl. (4.5)), Kurve b): nur Werte aus
dem bedeckten Gebiet (Gl. (4.6)).

- c) Relation zwischen ^{14}C -Gehalt und Calzitsättigung:
Beim Vergleich der in den Grundwässern gemessenen ^{14}C -
Gehalten mit den Calzitsättigungsindizes ($\text{SI}_{\text{Calz.}}$)
(s. Abschn. 2.2.4) zeigt sich ein deutlicher Anstieg des
 $\text{SI}_{\text{Calz.}}$ mit abnehmendem ^{14}C -Gehalt (Abb. 4.12). Proben aus
dem überdeckten Gebiet weisen im allgemeinen etwas größere
Sättigungsindizes auf, als solche aus dem offenen Gebiet.
Die Wertepaare erfüllen die Regressionsgerade:

$$\text{SI}_{\text{Calz.}} = -0,0294 \cdot (^{14}\text{C-Gehalt}) + 0,27 \quad (4.7)$$

(Korrelationskoeffizient: 0,71)

Durch den relativ geringen Kalkanteil im Gestein des Grundwasserleiters kann sich die Carbonataufhärtung nur langsam vollziehen.

d) Relation zwischen ^{14}C - und ^{13}C -Gehalt:

Die gemessenen $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der Wässer liegen zwischen -23,1 und -10,7‰. Der Anstieg dieser Werte bei abnehmenden ^{14}C -Gehalten (Abb. 4.13) ist auf nicht immer voneinander zu unterscheidende Ursachen zurückzuführen wie:

- Anstieg des Sättigungsindex für Calcit, Aragonit und Dolomit
- Verschiedene Verteilung der Kohlenstoffkomponenten des DIC
- Regional sehr begrenzte Einzugsgebiete für die Wässer der einzelnen Brunnen
- Kohlenstoffisotopenaustausch mit dem CO_2 der Bodenluft oder mit dem der Atmosphäre
- Kohlenstoffisotopenaustausch mit der Gesteinsmatrix innerhalb des Grundwasserleiters.

Aus der ermittelten Regressionsgeraden (Abb. 4.13)

$$\delta^{13}\text{C} = -11,63(\pm 0,45) - 0,099(\pm 0,008) \cdot (^{14}\text{C}\text{-Gehalt}) \text{ ‰} \quad (4.8)$$

ergibt sich für einen ^{14}C -Gehalt von 100% modern ein $\delta^{13}\text{C}$ -Wert von $-21,6 \pm 1,1\text{‰}$. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit dem in Abschn. 4.2.1 abgeleiteten $\delta^{13}\text{C}_g$ -Wert für Bodengas- CO_2 . Dies ist ein Hinweis, daß kein merklicher Kohlenstoffisotopenaustausch zwischen Wasser und Bodengas- CO_2 aufgetreten sein kann. Aus dem Schnittpunkt der Regressionsgeraden mit der $\delta^{13}\text{C}$ -Achse (0% modern / -11,6‰) kann bei Kenntnis des $\delta^{13}\text{C}$ -Ge-

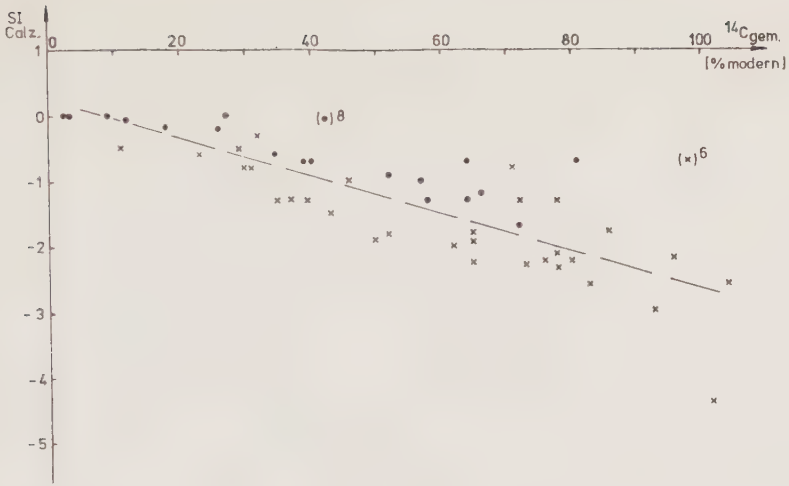


Abb. 4.12:

Untersuchungsgebiet Fränkisches Albvorland:

^{14}C -Gehalte von Brunnenwässern aus dem bedeckten (•) und offenen (x) Teil des Untersuchungsgebiets in Abhängigkeit vom Sättigungsindex für Calzit $\text{SI}_{\text{Calz.}}$. Proben Nr. 6 und 8 s. Text Abschn. 4.2.3.3.1d

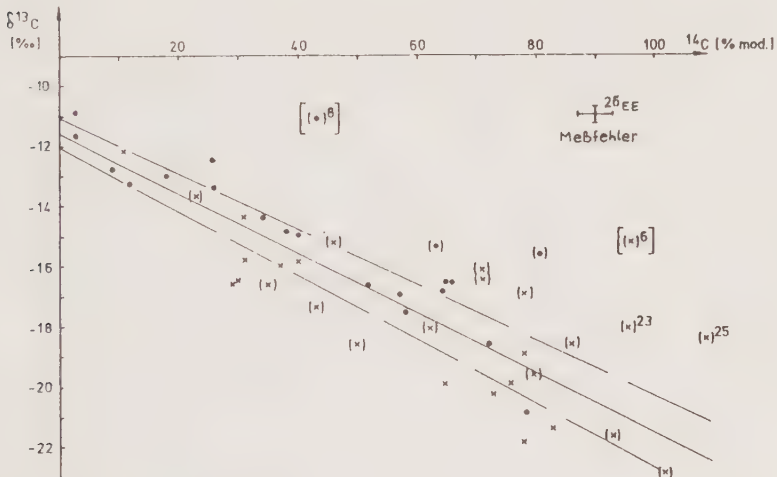


Abb. 4.13:

Untersuchungsgebiet Fränkisches Albvorland:

^{14}C -Gehalte von Brunnenwässern aus dem bedeckten (•) und offenen (x) Teil des Untersuchungsgebiets in Abhängigkeit vom ^{13}C -Gehalt des Grundwassers. Die mit runden Klammern versehenen Werte gehören zu Grundwässern mit einem H -Gehalt > 5 TU; Werte mit eckigen Klammern sind bei der Ermittlung der Regressionsgeraden nicht berücksichtigt.

Proben-Nr. 6, 8, 23 und 25 siehe Text

steinswertes und der wasserchemischen Zusammensetzung ein möglicher Kohlenstoffisotopenaustausch mit der Gesteinsmatrix erkannt werden. Im Untersuchungsgebiet ist allerdings keine eindeutige Zuordnung des $\delta^{13}\text{C}_\text{G}$ -Wertes möglich.

$\delta^{13}\text{C}_\text{C}$ -, ^{14}C -Wertepaare, die oberhalb der Reversionsgeraden liegen, können einem anderen Grundwasserleiter entstammen, wie die Grundwasserproben Nr. 6 (Beilngries Brauerei Schattenhofer und Nr. 8 (Berching 1) (s. auch Abb. 4.12). Sie können auch aus regional sehr begrenzten Einzugsgebieten herrühren. Dies dürfte bei der Probe Nr. 23 und 25 (Heideck 1 und 2) der Fall sein, deren Einzugsgebiet dieser Brunnen liegt in einer quartären Aufschüttung mit $\delta^{13}\text{C}_\text{G}$ -Werten des Gesteinscarbonats von etwa 0 bis +2‰ liegt.

4.2.3.3.2 Berechnung des $\delta^{13}\text{C}_\text{G}$ -Gesteinswerts aus Wasseranalysenwerten

Im vorliegenden Untersuchungsgebiet überstreichen die gemessenen $\delta^{13}\text{C}_\text{G}$ -Werte des Carbonats im Gestein einen relativ grossen Wertebereich (s. Abschn. 4.2.2). Unter der Annahme, daß kein Kohlenstoffisotopenaustausch zwischen dem DIC und dem Gestein wie auch mit dem CO_2 des Bodengases und dem atmosphärischen CO_2 stattgefunden hat, kann $\delta^{13}\text{C}_\text{G}$ auch aus Gl. (2.42) berechnet werden (Anhang VI, Tab. 3, Spalte 28) (Abb. 4.14).

So ergeben sich aus Analysendaten von Quellwässern berechnete $\delta^{13}\text{C}_\text{G}$ -Werte zwischen -3 und +2‰ im bedeckten Gebiet und zwischen -6 und +1‰ im offenen Gebiet sowie im Übergangsgebiet zwischen offenem und bedecktem Bereich (im offenem Gebiet wurde allerdings nur eine Quelle untersucht) (Abb. 4.14).

Die berechneten $\delta^{13}\text{C}_\text{G}$ -Werte aus den Analysendaten der Brunnenwässer liegen im offenen Gebiet zwischen -11 und +1‰ und im bedeckten Gebiet zwischen -7 und +5 ‰.

Durch einen Vergleich des so berechneten $\delta^{13}\text{C}_\text{G}$ -Werts für ein Brunnenwasser mit den $\delta^{13}\text{C}_\text{G}$ -Werten von Wässern aus



Abb. 4.14:

Untersuchungsgebiet Fränkisches Albvorland:
 Aus Analysendaten mit Gl. (2.42) berechnete $\delta^{13}\text{C-Ge}$ -
 steinswerte für Brunnen-(•) und Quellwässer (○)
 Kohlenstoffisotopenaustauschwässer sind mit
 Wellenlinien unterstrichen.

der Umgebung dieses Brunnens kann ein eventueller Kohlenstoffisotopenaustausch erkannt werden, falls die in Abschn. 2.5 angegebenen Voraussetzungen für die Abschätzung eines solchen Austausches erfüllt sind. Dadurch könnte ein Kohlenstoffisotopenaustausch zwischen DIC und Gesteinsmatrix im bedeckten Gebiet in Bereichen mit berechneten $\delta^{13}\text{C}_G \gg + 3\text{‰}$ (Analysen-Nr. 7, 9, 21) wie auch im nordöstlichen Teil des offenen Gebiets mit $\delta^{13}\text{C}_G > - 8\text{‰}$ (Analysen-Nr. 59, 60, 63, 74, 77) möglich sein.

4.2.3.3.3 Berechnung des ^{14}C -Anfangsgehalts

An Beispielen aus dem Untersuchungsgebiet werden in diesem Abschnitt ^{14}C -Anfangsgehalte nach verschiedenen Modellvorstellungen (Abschn. 1.1.3, 1.1.4 und 2.4) berechnet und verglichen.

a) Junge Wässer:

Unter der Voraussetzung der Anwendbarkeit des hydrologischen Exponentialmodells kann der ^{14}C -Anfangsgehalt mit Hilfe von Messungen des ^3H - und ^{14}C -Gehalts in günstigen Fällen eindeutig bestimmt werden (s. Anhang V). In den Fällen einer nicht eindeutigen Angabe der mittleren Verweilzeit (MVZ) aus dem ^3H -Gehalt (s. Anhang V) wurde aus hydrologischer Sicht den untersuchten Quellen die kleinere und den Brunnen die grössere der beiden MVZ zugeordnet. Aus dem hydrologischen Exponentialmodell ergibt sich beim Vergleich zum einfachen Chemiemischungsmodell für 18 Brunnen- und 11 Quellwässer ein im Mittel um 5% modern höherer ^{14}C -Anfangsgehalt (Abb. 4.15). Dieser Unterschied ist nicht signifikant, wie auch der mittlere Unterschied von 3% modern bei den Brunnenwässern allein. Werden aber nur die Quellwässer mit einander verglichen, so ist der aus dem hydrologischen Exponentialmodell ergebende Mittelwert A_0 ($63 \pm 3\%$ modern) signifikant von dem aus dem einfachen Chemiemischungsmodell berechneten A_0 ($57 \pm 1\%$ modern) verschieden. Bei Einzelproben ist dieser Unterschied maximal 14% modern für

die Quellwässer und 20% modern für die Brunnenwässer. Diese großen Abweichungen von A_0 können möglicherweise auf Infiltration von Oberflächenwasser zurückzuführen sein. Für den Vergleich der nach dem hydrologischen Exponentialmodell ermittelten A_0 -Werte mit den Ergebnissen der übrigen Modelle (Isotopenaustausch-, Isotopenmischungs-, Fontes-Garnier- und Mook-Modell) wurden nur Quellwässer verwendet, bei denen der $\delta^{13}C_G$ -Wert des Gesteins bei etwa 1‰ liegt; dies trifft wohl für Quellen im Malm zu (Tab. 4.1). Verglichen mit dem Exponentialmodell ergeben sich hier für das einfache Isotopenaustausch- und für das Isotopenmischungsmodell weitgehend gleiche A_0 -Werte, für das Modell von Fontes & Garnier resultiert ein etwa um 5% modern und für das von Mook um 17% modern höhere A_0 -Werte.

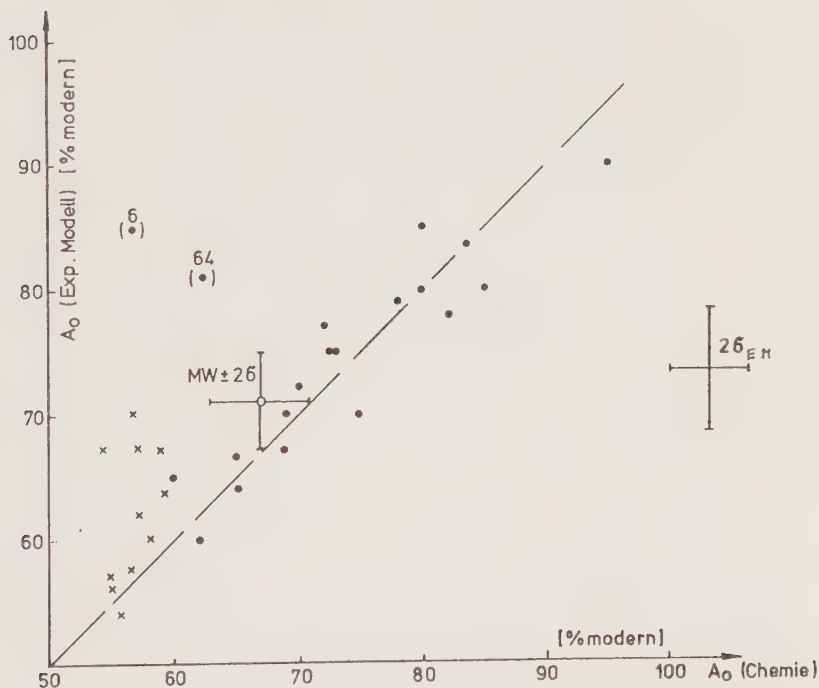


Abb. 4.15:

Untersuchungsgebiet Fränkisches Albvorland:
 ^{14}C -Anfangsgehalt A_0 berechnet mit dem hydrologischen Exponentialmodell (s. Anhang V) und dem einfachen Chemiemischungsmodell (Gl. (1.4)) für die Brunnen- (•) und Quellwässer (x). MW = Mittelwert über alle Proben mit zweifacher Standardabweichung des Mittelwerts, wobei die eingeklammerten Werte der Brunnen 6 und 64 nicht berücksichtigt wurden. $2\sigma_{EM}$ aus Tab. 4.2.

Tabelle 4.1: Untersuchungsgebiet Fränkisches Albvorland:

Vergleich der Mittelwerte der ^{14}C -Anfangsgehalte A_0 berechnet nach verschiedenen Modellen (mit Standardabweichung des Mittelwerts, 95% Vertrauensbereich)

	Proben- anzahl	¹⁴ C-Anfangsgehalt A ₀ (% modern)					
		hydrolog. Exponent- modell	Chemie- Mischungs- modell	Isotopen- austausch- modell	Isotopen- mischungs- modell	fontes- Garnier- modell	Mook- modell
a) Quellen	11	63 ± 3	57 ± 1	60 ± 2	62 ± 2	68 ± 4	80 ± 10
b) Brunnen	18	77 ± 4	74 ± 2	-	-	-	-
und							
a) und b) zusammen	29	72 ± 4	67 ± 4	-	-	-	-

Aus den Analysendaten von 106 Proben aus 28 verschiedenen Quellen, die zwischen ein und sieben mal an verschiedenen Tagen innerhalb eines Zeitraums von 1,5 Jahren beprobt wurden, wurde A_0 nach verschiedenen Modellen berechnet (s. Anhang VI, Tab. 3). Hierbei wurde für jede Modellrechnung ein realistischer Fehler für den jeweils berechneten ^{14}C -Anfangsgehalt A_0 ermittelt. Die in Tab. 4.2 angegebenen mittleren Fehler sind über alle Quellnummern gemittelte Werte der zweifachen experimentellen Standardabweichung der für die einzelnen Quellen erhaltenen Werte. Die Abweichungen sind ein Maß für die Konsistenz eines Modells, wobei für geringe Abweichungen eine bessere Übereinstimmung mit der Wirklichkeit angenommen wird.

Tabelle 4.2: Untersuchungsgebiet Fränkisches Albvorland:
Standardabweichungen des Mittelwerts (95% Vertrauensbereich) sowie maximale und minimale Abweichungen von A_0 ermittelt mit verschiedenen Modellrechnungen für insgesamt 106 Quellwasserproben aus 28 Quellen

Modell zur Bestimmung von A_0	Standardabweichung (95% Vertrauensbereich)	Abweichung (%modern)	
		min.	max.
Hydrologisches Exponentialmodell	$\pm 5^{*)}$	-	-
Chemiemischungsmodell	± 3	± 1	± 6
Isotopenaustauschmodell	± 3	± 1	± 7
Isotopenmischungsmodell	± 3	± 1	± 7
Fontes-Garnier-Modell	± 7	± 1	± 22
Mook-Modell	± 19	± 2	± 57

*) geschätzter Wert, da maximal nur zwei ^{14}C -Meßwerte für eine Quelle vorlagen

Danach ergibt das Fontes-Garnier-Modell bei einer Quelle eine maximale Abweichung von 22% modern und das Mook-Modell sogar von 57% modern. Diese großen Abweichungen sind überraschend, da die Schwankungen der Isotopengehalte und der chemischen Zusammensetzung der einzelnen Quellwässer gering sind. Die beiden Modelle sind daher für das Untersuchungsgebiet nicht geeignet.

b) Andere Wässer

Die Möglichkeiten der Bestimmung des ^{14}C -Anfangsgehalts A_0 an relativ alten Wässern mit geringen (Mischwasser) oder nicht nachweisbaren ^3H -Gehalten werden an je vier repräsentativen Beispielen aus dem offenen und überdeckten Teil des Untersuchungsgebiets dargestellt. Die mit den verschiedenen Modellrechnungen erhaltenen A_0 -Werte sind in Abb. 4.16 a-d in Abhängigkeit vom $\delta^{13}\text{C}_G$ -Wert des Gesteins und mit dem $\delta^{13}\text{C}_g$ -Wert des Bodengas- CO_2 als Parameter aufgetragen.

Danach ergeben die Modelle von Fontes-Garnier ("F+G") und insbesondere das von Mook ("M") eine sehr starke A_0 -Abhängigkeit vom $\delta^{13}\text{C}$ -Wert des Bodengas- CO_2 und des Gesteins. Bei bestimmten, wohl aber realistischen $\delta^{13}\text{C}_g$ -Werten des Bodengas- CO_2 , ergibt das Mook-Modell mit zunehmenden $\delta^{13}\text{C}_G$ -Gesteinswerten sogar eine (unzulässige) Abnahme von A_0 . Unter Berücksichtigung des Fehlers für die Bestimmung bzw. Festlegung der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte im Grundwasser, Bodengas und Gestein sind dann oft die ^{14}C -Anfangsgehalte mit einem so großen Fehler zu versehen, daß die Angabe eines Wasseralters sinnlos erscheint.

Das einfache Isotopenmischungsmodell (" $\delta^{13}\text{C}$ ") wie auch das Isotopenaustauschmodell ("Aust.") ergeben etwa gleiche Resultate.

Abb. 4.16 a-d: Untersuchungsgebiet Fränkisches

Albvorland:

^{14}C -Anfangsgehalte A_0 und Modellalter für Tiefenwässer berechnet nach verschiedenen Modellen in Abhängigkeit vom $\delta^{13}\text{C}_\text{G}$ -Gesteins- ($\delta^{13}\text{C}_\text{G}$) und $\delta^{13}\text{C}_\text{g}$ -Bodengas-Wert.

Lageplan der Brunnen s. Abb. 4.3

-----	$\delta^{13}\text{C}_\text{g}$ -Bodengas- CO_2	= -25‰
-----	$\delta^{13}\text{C}_\text{g}$ -Bodengas- CO_2	= -23‰
-----	$\delta^{13}\text{C}_\text{g}$ -Bodengas- CO_2	= -21‰
-----	$\delta^{13}\text{C}_\text{g}$ -Bodengas- CO_2	= -19‰

Chemie:	A_0 aus einfachem Chemiemischungsmodell
M :	A_0 aus Mook-Modell
F+G :	A_0 aus Fontes-Garnier-Modell
$\delta^{13}\text{C}$:	A_0 aus Isotopenmischungsmodell
Aust. :	A_0 aus Isotopenaustauschmodell

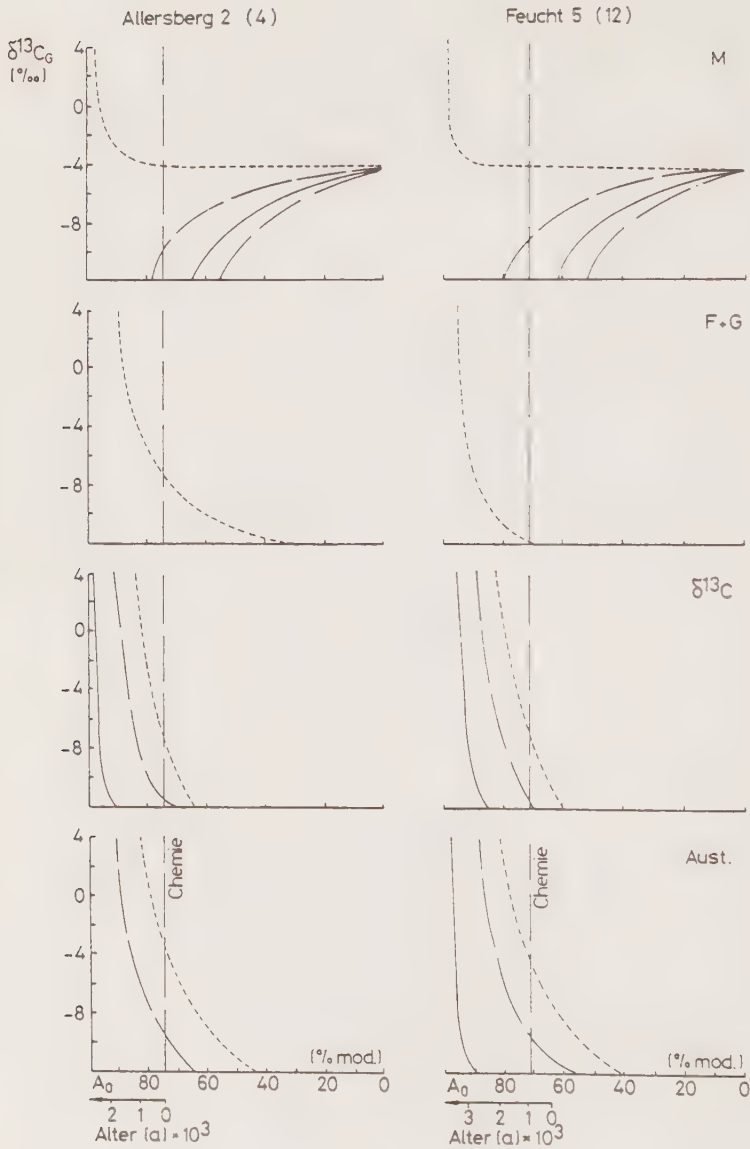


Abb. 4.16 a:

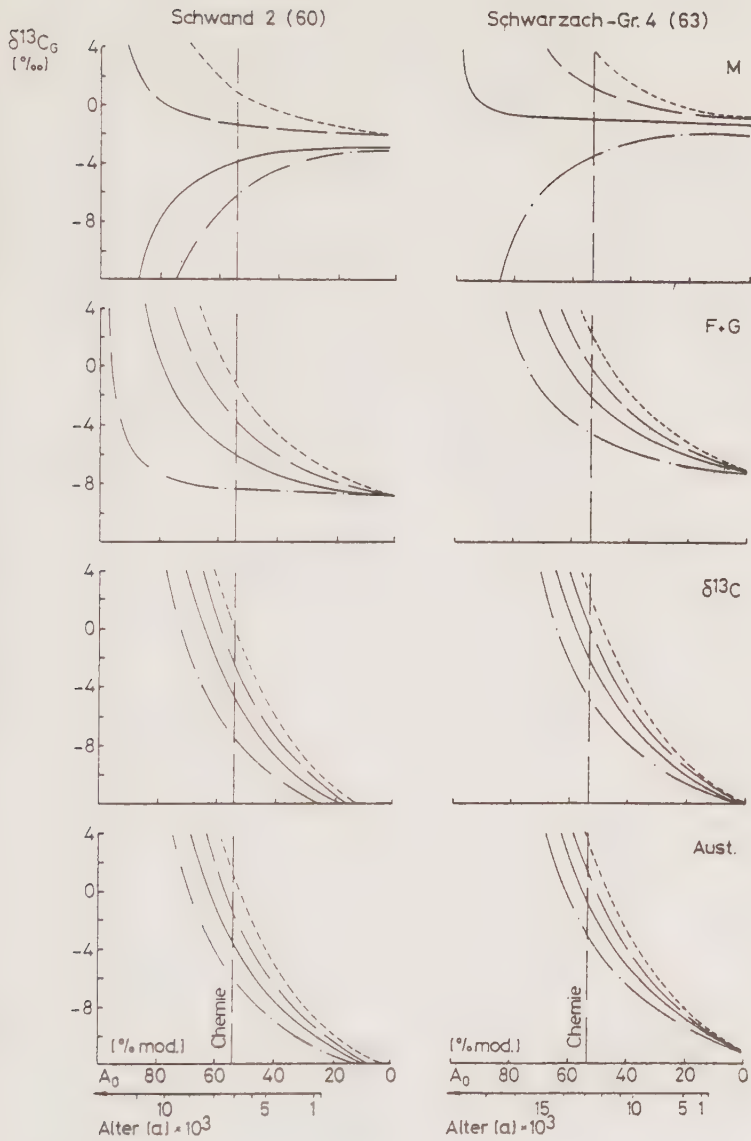


Abb. 4.16 b:

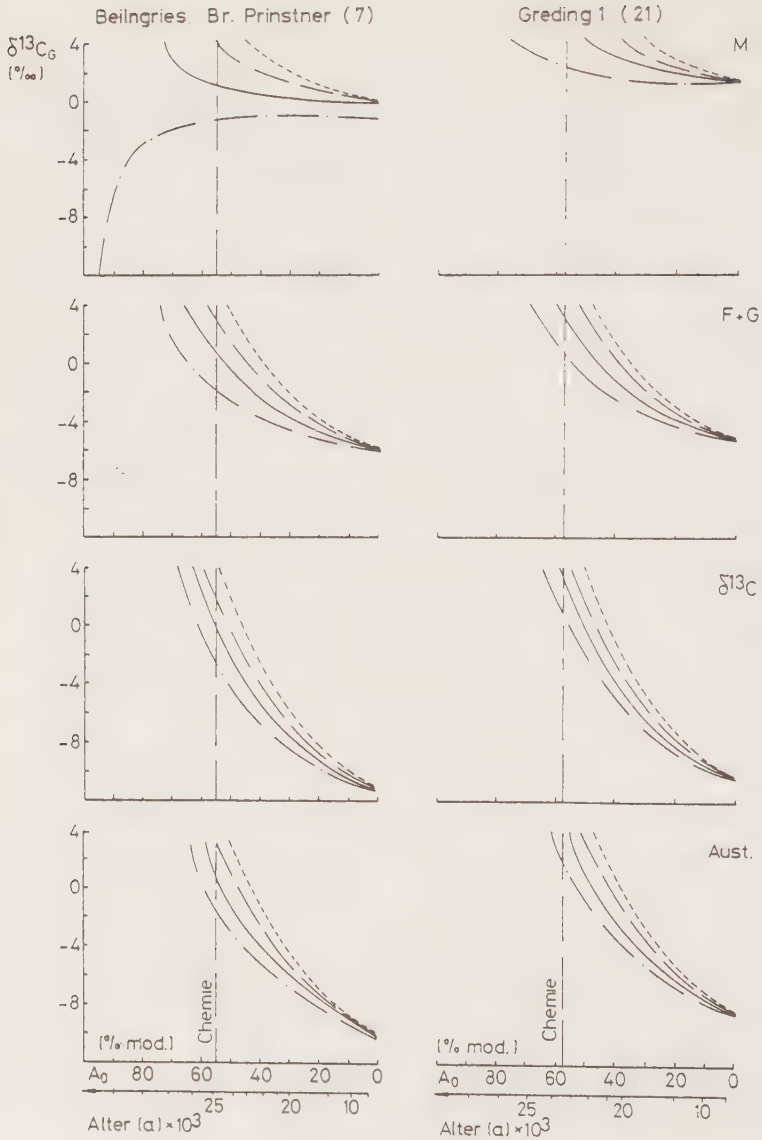


Abb. 4.16 c:

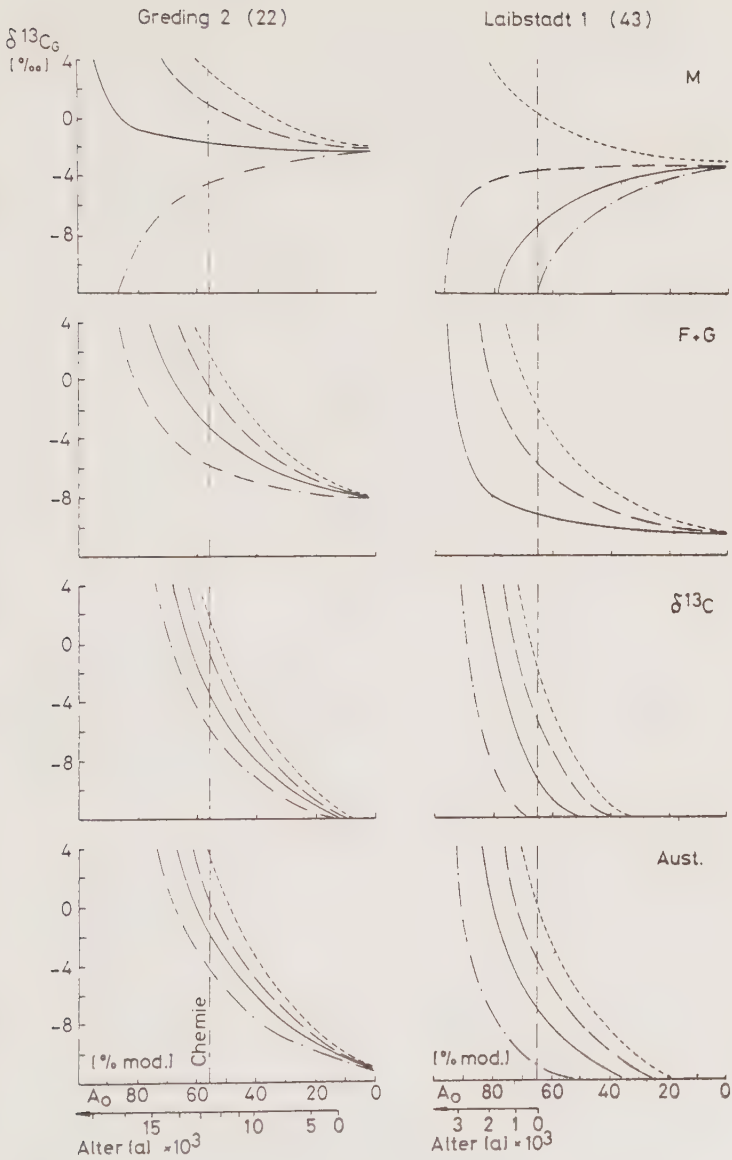


Abb. 4.16 d:

4.2.3.4 Untersuchung der chemischen Parameter und der Isotopengehalte von Grundwasser entlang verschiedener Geländeprofile

Zur Untersuchung der Veränderung der chemischen Parameter und der Isotopengehalte im Untersuchungsgebiet wurden als Profile drei in der möglichen Richtung der Grundwasserströmung liegende Brunnenserien ausgewählt (Abb. 4.17). Die Geländeprofile A und B gehen vom offenen Gebiet aus und enden in dem vom Feuerletten bedeckten Gebiet; dem Profil C gehören nur Brunnen aus dem offenen Gebiet an.

- a) Geländeprofil A: Walting (73) - Beilngries (7) mit folgenden Brunnen:
Walting (73), Laibstadt 1 (43) und 2 (45), Thalmässing (65), Jura-Schwarzach-Thalach-Gruppe 3 (41) und 1 (39), Greding 2 (22) und 1 (21) und Beilngries Brauerei Prinstner (7).

Aus den in Abb. 4.18 dargestellten chemischen Analysenwerten ist im Verlauf des Profils eine deutliche Zunahme der Alkaliionenkonzentration zu ersehen, wobei die Brunnen in Greding (22, 21) die höchsten Werte aufweisen. Auch eine Zunahme der Sättigungsindices für Calzit, Dolomit und Gips ist zu erkennen. Dabei ist allerdings kein Brunnenwasser mit den erwähnten Mineralien gesättigt. Die Zunahme des Sättigungsindex für Calzit resultiert aus einer Zunahme des Bicarbonats und des P_H -Werts bei etwa gleichbleibendem CO_2 -Partialdruck. Die untersuchten Brunnenwässer weisen einen etwa gleichen CO_2 -Partialdruck auf. Eine Ausnahme ist der CO_2 -Partialdruck im Brunnen Thalmässing (65), der deutlich über dem der anderen Wässer liegt. Dieser Brunnen besitzt auch einen im Vergleich zu den anderen Brunnen hohen Sulfatgehalt, der auch im Brunnen Greding 1 (21) etwas erhöht ist.



Abb. 4.17:

Untersuchungsgebiet Fränkisches Albvorland;
Geländeprofile zur Untersuchung von chemischen Para-
metern und Isotopengehalten in Grundwasser:
A (Walting-Beilngries), B (Allersberg-Beilngries) und
C (Allersberg-Schwarzach-Gruppe)

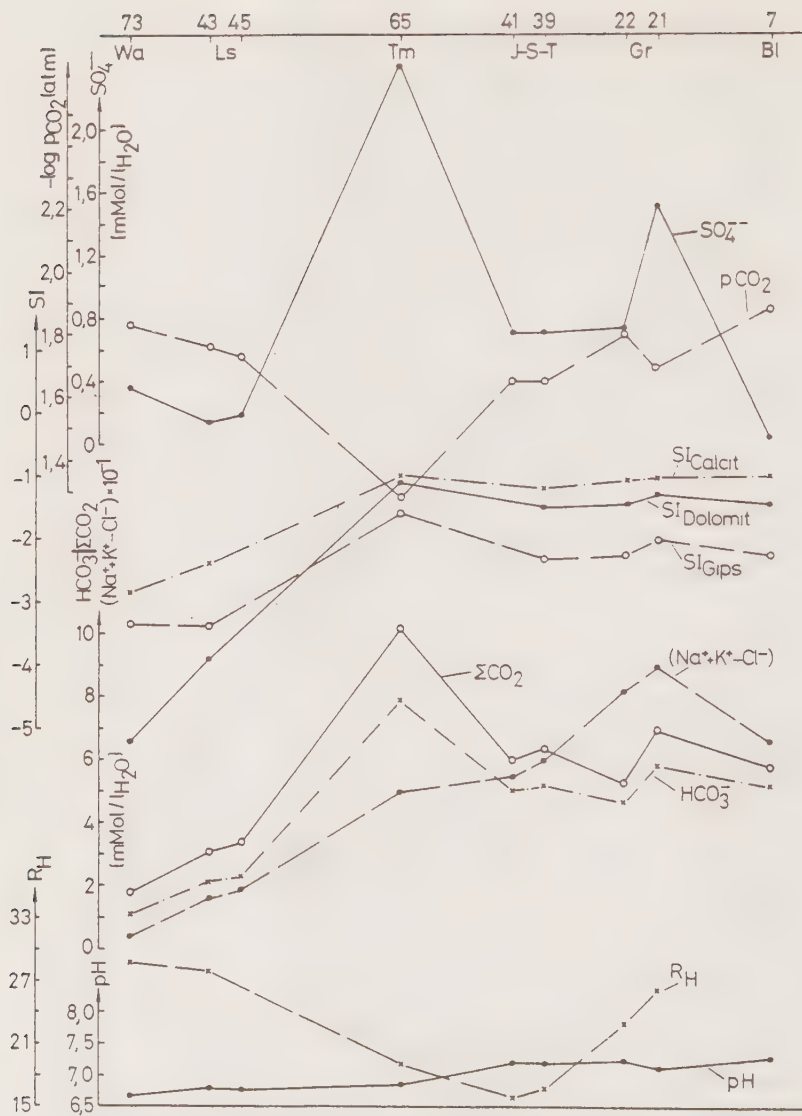


Abb. 4.18:

Untersuchungsgebiet Fränkisches Albvorland:
Geländeprofil A (Walting-Beilngries): Veränderung der
wasserchemischen Parameter

Die Brunnen der Jura-Schwarzach-Thalach-Gruppe (41,39) weisen dem berechneten R_H -Wert zu folge schwach reduzierende Eigenschaften auf. Hier und im Wasser des Brunnens Beilngries (7) wurde auch Schwefelwasserstoff festgestellt.

Die im Brunnen Greding 1 (21) nachgewiesenen geringen Mengen von Sauerstoff (0,7 mg/l H_2O) und Nitrat (0,02 mMol/l H_2O) deuten auf rezente Anteile im Brunnenwasser hin. Dies wird auch durch den 3H -Gehalt von etwa 2 TU (^{14}C : 3% modern; 50-70% des ^{14}C -Gehalts stammt somit aus jungen Anteilen) bestätigt. Auch andere Brunnen mit niedrigen ^{14}C -Gehalten weisen 3H -Gehalte auf, die zwar unter 1 TU liegen, aber noch deutlich meßbar sind (Abb. 4.19). Auch diese 3H -Werte müssen als Indiz angesehen werden, daß geringe Mengen von oberflächennahen Wässern aus den Brunnen gefördert werden; so zeigte z.B. die Probe 45 (Laibstadt 2) im Mai 1979 einen 3H -Wert von $1,4 \pm 0,5$ TU. Nachdem eine undichte Stelle im Sperrohr vor der zweiten Probenentnahme abgedichtet wurde, konnte ein Jahr später kein 3H mehr festgestellt werden.

Die ^{14}C -Gehalte zeigen längs des Profils eine Abnahme von 85% modern auf 2,7% modern, während die $\delta^{13}C$ -Werte von -19 auf -12‰ ansteigen. Ein Teil der nicht durch den radioaktiven Zerfall bedingten ^{14}C -Abnahme ist demnach auf Verdünnung (Aufhärtung) mit Gesteinskohlenstoff zurückzuführen, die nach dem einfachen Chemiemischungsmodell auch eine Erniedrigung des ^{14}C -Anfangsgehalts zur Folge hat (Abb. 4.19). Allein durch Verdünnung (Zunahme von HCO_3^-) und radioaktiven Zerfall ist die Abnahme des ^{14}C -Gehalts und der große Anstieg der gemessenen $\delta^{13}C$ -Werte aber nicht zu erklären. Dies wird durch die berechneten $\delta^{13}C$ -Werte (Gl. (2.39) mit $\delta_G = -8‰$) deutlich, die für

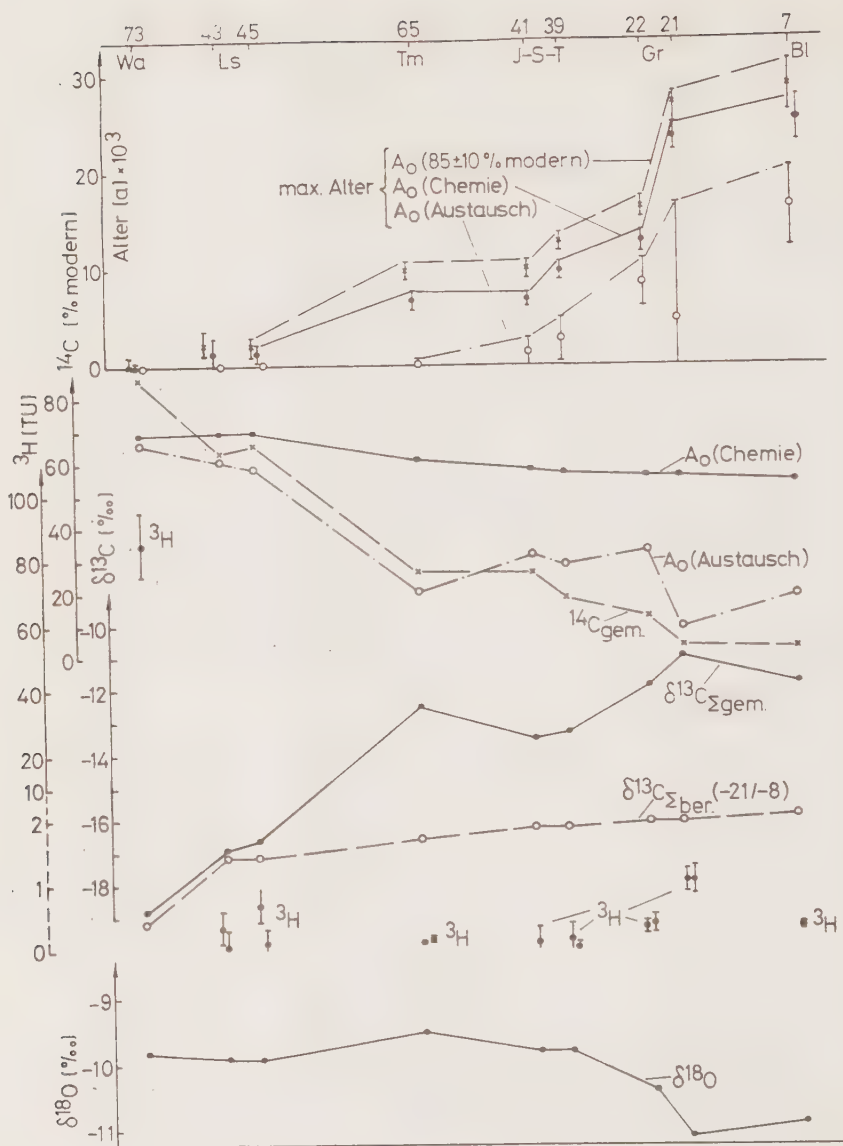


Abb. 4.19:

Untersuchungsgebiet Fränkisches Albvorland:
Geländeprofil A (Walling-Beilngries): Veränderung der
Isotopengehalte und ^{14}C -Wasseralter

Walting (73) und Laibstadt 1 (43) und 2 (45) mit den gemessenen Werten gut übereinstimmen, dagegen im weiteren Verlauf des Profils deutlich davon abweichen. Diese Abweichungen können auf zweierlei Art erklärt werden:

1. Die Zunahme der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte ist zurückzuführen auf einen Kohlenstoffisotopenaustausch mit dem Gestein, bevorzugt in Tonsteinen.
2. Die in dem Profil dargestellten Brunnen haben verschiedene Wassereinzugsgebiete mit unterschiedlichen $\delta^{13}\text{C}_\text{G}$ -Gesteinswerten.

Sollte die zweite Erklärung zutreffen, dann muß das Einzugsgebiet für die Brunnen Walting (73), Laibstadt 1 (43) und 2 (45) im Raum Walting, und für die übrigen Brunnen im überdeckten Gebiet angenommen werden, für diese Annahme würde sprechen, daß die längs des Profils gemessenen $\delta^{13}\text{C}$ -Werte und die HCO_3^- -Konzentrationen ab Brunnen Thalmässig im Vergleich zu denen der oberflächennahen Quellen ähnlich, im HCO_3^- sogar zum Teil höher sind. Die hohen HCO_3^- -Konzentrationen der Brunnenwässer können nicht durch Auflösen von Kalk aus der überschüssigen Kohlensäure gebildet worden sein, wie sie in den Tiefenwässern im Raum Laibstadt (43, 45) vorzufinden ist. In diesen Wässern kann bei gleichzeitiger Absenkung des CO_2 -Partialdruckes eine HCO_3^- -Konzentration von etwa 3-3,5 mmol/l H_2O auftreten. Gegen die Annahme, daß das Einzugsgebiet der Brunnen teilweise im überdeckten Teil liegt, steht die Auffassung von ANDRES & GEYH (1970), die lautet: "das Grundwassereinzugsgebiet für das durch die Tiefbrunnen genutzte Grundwasser liegt im Bereich des zutage anstehenden Burgsandstein" (offenes Gebiet). Diese Auffassung ist bei Gültigkeit der zweiten Annahme nicht zutreffend.

Daß Liastone nicht immer undurchlässig sind, zeigen Untersuchungen im Norddeutschen Raum (Gebiet der Asse, BATSCHE 1981). Dort wurde aus Versuchsbohrungen, die im Liaston niedergebracht wurden, bis zu 6 l/s Wasser gefördert. Dies ist möglich, da diese Tone mit geringmächtigen Sandschichten durchsetzt sind in denen das Grundwasser fließen kann. Der hohe CO_2 -Partialdruck ($\log P_{\text{CO}_2} = -1,32 \pm 5 \text{ Vol.-%CO}_2$) und die hohe HCO_3^- -Konzentration (8 mMol/l H_2O) im Brunnen Thalmässig (65) könnten zum Teil aus der Zersetzung von organischem Material im Grundwasserleiter herrühren. Dieser Brunnen weist im Vergleich zu anderen Brunnen auch einen relativ hohen Sulfatgehalt (2,4 mMol/l H_2O) auf. Auch der SO_4^{2-} -Gehalt gibt daher einen Hinweis für eine mögliche Verdünnung des ursprünglich im Wasser vorhandenen ^{14}C -Gehalts (s. Abschn. 2.2.3 und 2.5). Das Sulfat dieser Grundwässer kann aus den über den Keuper-schichten liegenden Liasschicht stammen. Nach NIELSON (1981) "werden bei der Verwitterung von Sulfiden durch sauerstoffbeladene Niederschläge sulfatreiche Grundwässer gebildet, und wenn diese Wässer in tiefere noch sauerstofffreie Schichten gelangen, wird der Schwefel erneut reduziert und es entsteht eine Schwefelquelle, deren Sulfat letzten Endes aus dem Pyrit des Lias stammt". Damit wäre auch der in verschiedenen Brunnenwässern (s. oben) festgestellte Schwefelwasserstoff erklärbar. Weiter ist dies ein Hinweis, daß Wasser durch die Deckschicht in den Sandsteinkeuper gelangt. Eine Angabe des Wasseralters für die einzelnen Brunnenwässer ist abhängig vom verwendeten Modell für die Berechnung des ^{14}C -Anfangsgehalts A_0 . Die unter Annahme eines größtmöglichen Kohlenstoffisotopenaustausches berechneten Wasseralter ("Austausch") sind erheblich niedriger, als die nach dem empirischen Modell (" A_0 (85 $\pm$ 10% modern)") oder dem einfachen Chemiemischungsmodell (" A_0 (Chemie)")

erhaltenen Wasseralter, stehen aber unter Berücksichtigung der Schwankungsbreiten nicht im Widerspruch mit den aus den $\delta^{18}\text{O}$ -Werten gefolgerten Altersgrenzen (s. Abschn. 4.2.3.2). Die aus den Wasseraltersdifferenzen berechneten Grundwasserfließgeschwindigkeiten sind in den meisten Fällen weitgehend modellunabhängig (Tab. 4.3) und stimmen gut mit den hydraulisch bestimmten Abstandsgeschwindigkeiten (s. Abschn. 4.1) überein.

- b) Geländeprofil B: Allersberg (4) - Beilngries (7) mit den Brunnen:

Allersberg 2 und 3, gemittelt, (4/5), Mörsdorf 2 (52), Möning 2 (50), Freystadt 2 und 3 (13/14), Berching 2 (9) und Beilngries Brauerei Prinstner (7).

Die in den Abb. 4.20 und 4.21 dargestellten Ergebnisse der chemischen Analysen und der Messungen der Isotopengehalte zeigen im ganzen einen ähnlichen Verlauf wie die unter a) dargestellten Werte. Auch hier zeigt sich, daß die nach den verschiedenen Modellen berechneten Wasseralter zwar relativ große Unterschiede aufweisen; die berechneten Abstandsgeschwindigkeiten (Tab. 4.3) aber weitgehend übereinstimmen.

- c) Geländeprofil C: Allersberg (4) - Schwarzach (63) mit den Brunnen:

Allersberg 2 und 3, gemittelt, (4/5), Fürth-Allersberg 1 (15), Schwand 2 (60) und Schwarzach-Gruppe 4 (63).

Bei der Betrachtung des offenen Teils des Keupersandsteins muß mit Mischwasser aus verschiedenen Schichten und verschiedenen Altern gerechnet werden. Bei der Darstellung des Profils wurden daher nur die o. g. Brunnen mit niedrigen ^3H -Gehalten berücksichtigt. Bei den chemischen Parametern (Abb. 4.22) ist der sprunghafte Abfall des CO_2 -Partialdrucks von 2 Vol.-% CO_2 ($\log P_{\text{CO}_2} = -1,8$) auf

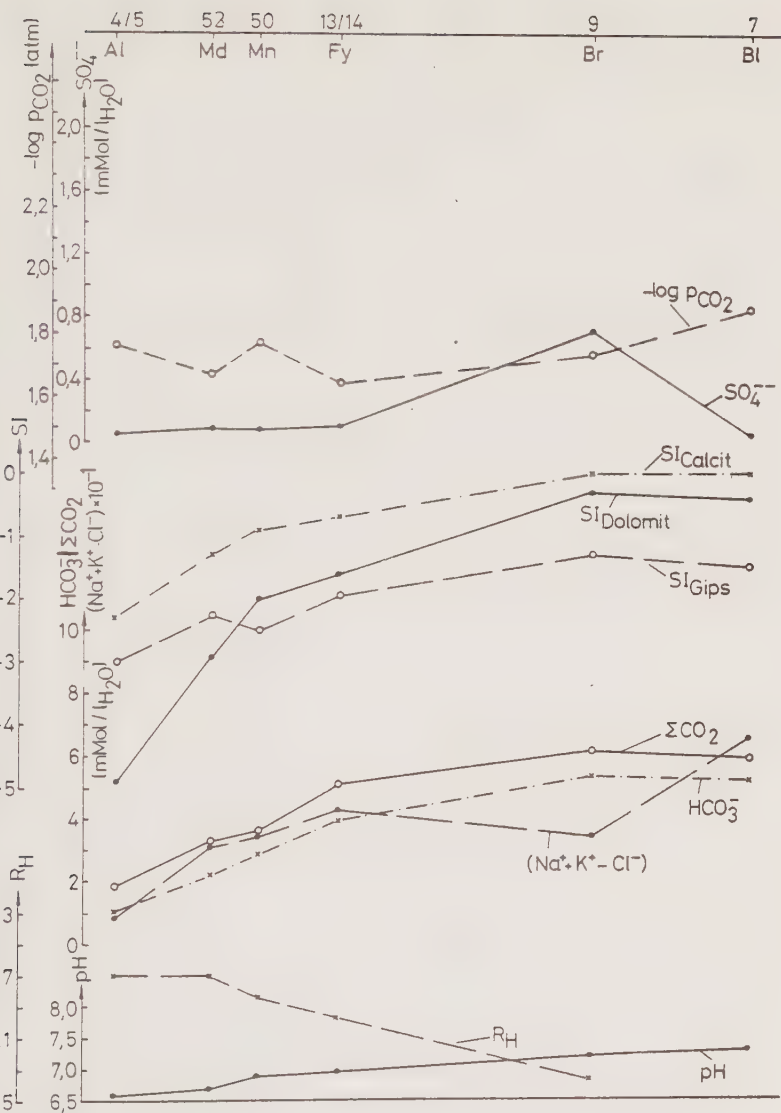


Abb. 4.20:

Untersuchungsgebiet Fränkisches Albvorland:
Geländeprofil B (Allersberg-Beilngries): Veränderung
der wasserchemischen Parameter

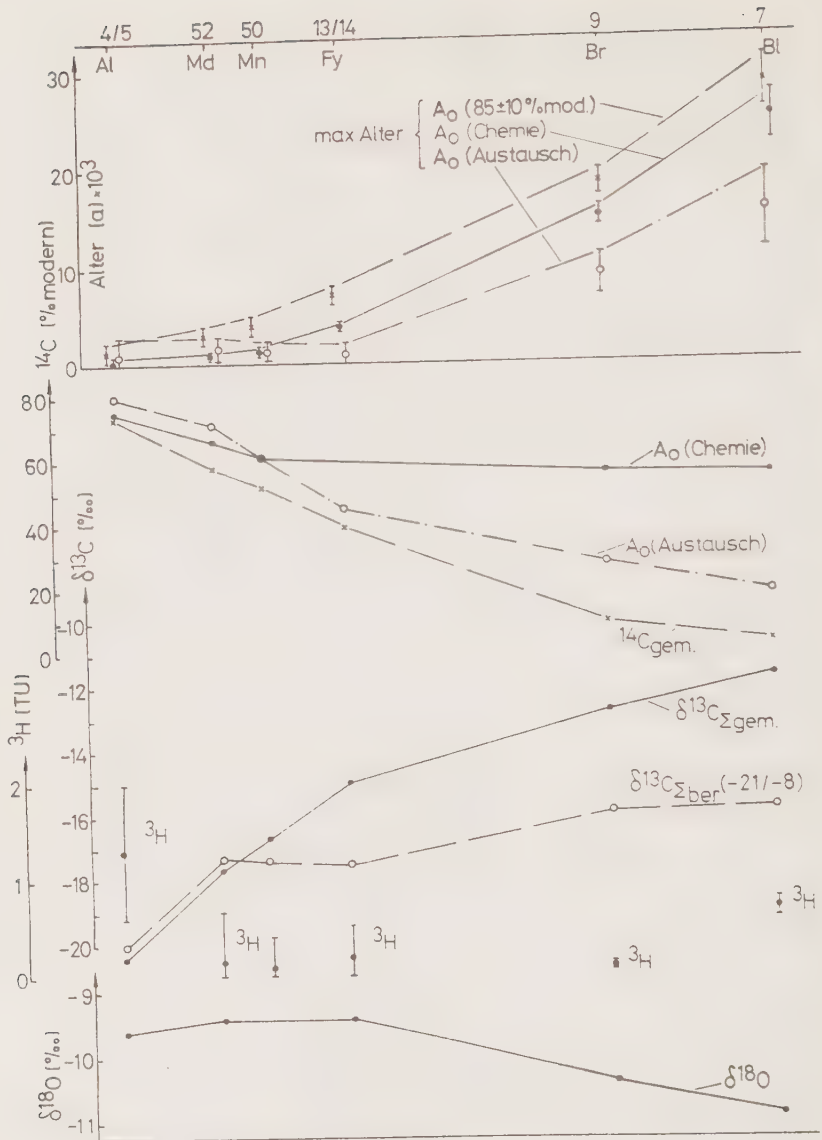


Abb. 4.21:

Untersuchungsgebiet Fränkisches Albvorland:
Geländeprofil B (Allersberg-Beilngries): Veränderung
der Isotopengehalte und der Wasseralter

0,4 Vol.-% CO_2 ($\log P_{\text{CO}_2} = -2,4$) besonders auffallend. Diese Änderung kann durch Entgasung des Wassers z.B. über Klüfte oder durch Überführen der überschüssigen Kohlensäure in HCO_3^- zustande gekommen sein. Für die letztere Ursache spricht der Anstieg der HCO_3^- -Konzentration von 1 mmol/l H_2O auf etwa 2,4 mmol/l H_2O bei gleichzeitiger Abnahme des freien CO_2 ($\Sigma \text{CO}_2 - \text{HCO}_3^-$) von 0,9 auf 0,2 mmol/l H_2O (s. Proben Nr.2 (nicht in Abb. 4.22 dargestellt), 4/5 und 15, 60, 63). Aus der Zunahme der HCO_3^- -Konzentration und der Abnahme des freien CO_2 ergibt sich in einem Carbonatsystem eine Zunahme des P_{H} -Werts und des Sättigungsindex für Calzit.

Der ^{14}C -Gehalt (Abb.4.23) fällt entlang der Grundwasserfließrichtung von 73 auf 11% modern ab. Alle Brunnen weisen eine rezente Komponente auf, die aus den ^3H -Werten abgeschätzt werden kann. Sie liegt bei etwa 4% für den Brunnen der Schwarzach-Gruppe 4 (63) und bei 6% für den Brunnen Schwand 2 (60). Diese rezente Zumischung erniedrigt den ^{14}C -Gehalt des älteren Wasseranteils bei beiden Brunnen um etwa 4% modern. Der rezente Anteil der übrigen Brunnen (4/5, 15) kann vernachlässigt werden.

Eine deutliche Abweichung der gemessenen $\delta^{13}\text{C}_\Sigma$ -Werte gegenüber den berechneten Werten, $\delta^{13}\text{C}_\Sigma$ berechnet (mit $\delta^{13}\text{C}_\text{G} = -8\text{‰}$), zeigen die Brunnen Schwarzach-Gruppe 4 (63) und Schwand 2 (60), wohingegen die Werte der anderen Brunnen dieses Profils gut übereinstimmen. Der Unterschied der gemessenen und berechneten ^{13}C -Gehalte des Wassers kann auf einen Kohlenstoffaustausch mit dem Grundwasserleiter zurückzuführen sein, der den ^{14}C -Anfangsgehalt von 54 ± 3 auf $38 \pm 7\%$ modern für Schwand 2 (60) und für Schwarzach-Gruppe 4 (63) von 53 ± 3 auf $26 \pm 6\%$ modern erniedrigt, falls der $\delta^{13}\text{C}_\text{G}$ -Gesteinswert mit -8‰ angesetzt wird. Dies würde eine Erniedrigung des Wasseralters von 7.200 ± 600 a auf 4.300 ± 1.500 a bzw. von 12.900 ± 800 auf 7.100 ± 2.100 a ergeben. Nicht im Widerspruch zu dieser Annahme stehen die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte, die darauf hinweisen, daß der überwiegende Teil des Wassers wohl nach Ende der letzten Eiszeit (10.000 a v. H.) gebildet wurde.

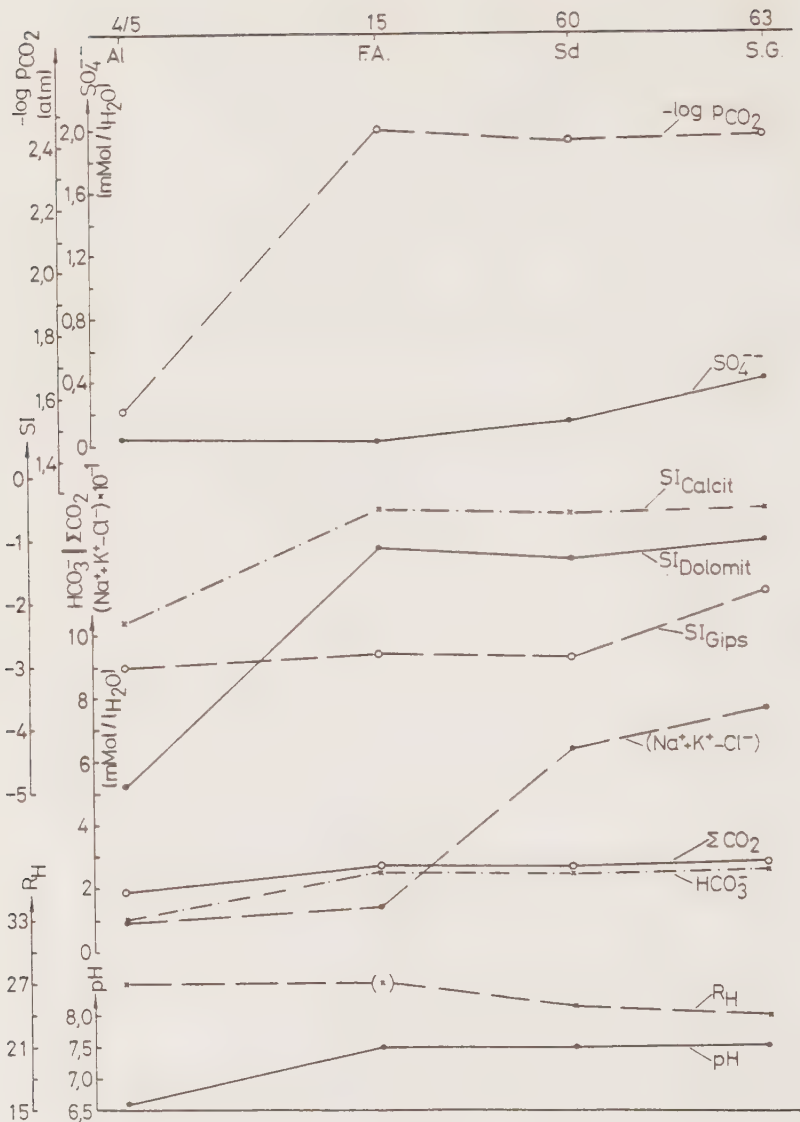


Abb. 4.22:

Untersuchungsgebiet Fränkisches Albvorland:
Geländeprofil C (Allersberg-Schwarzach-Gruppe): Ver-
änderung der wasserchemischen Parameter

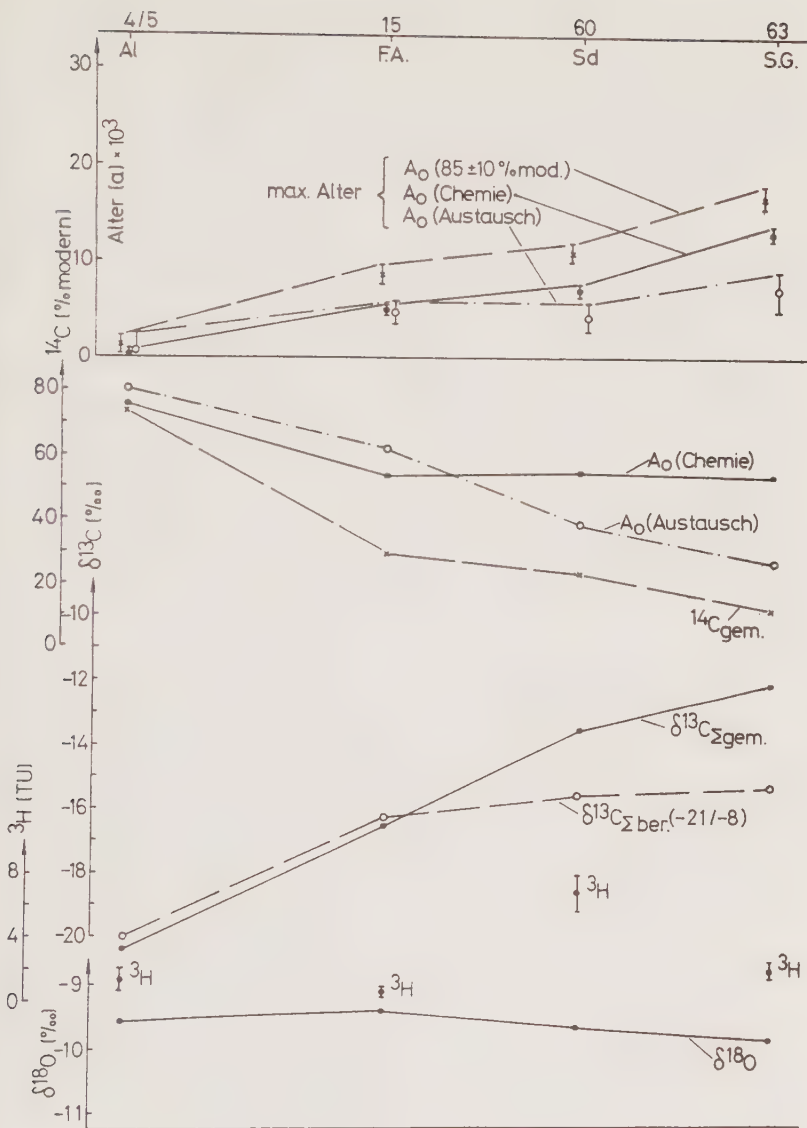


Abb. 4.23:

Untersuchungsgebiet Fränkisches Albvorland:
Geländeprofil C (Allersberg-Schwarzach-Gruppe);
Änderung der Isotopengehalte und Wasseralter

Die mit den verschiedenen ^{14}C -Modellen berechneten Grundwasserfließgeschwindigkeiten unterscheiden sich unter Berücksichtigung der Streubreite nur geringfügig (Tab. 4.3). Sie liegen aber deutlich niedriger, als die hydraulisch bestimmten Fließgeschwindigkeiten (s. Abschn. 4.1).

4.2.3.5 Einzeluntersuchungen an ausgewählten Brunnen

a) Erschließungsgebiet Allersberg der Stadt Fürth:

Im Raum Allersberg wurden in den Jahren zwischen 1961 und 1965 20 Tiefbrunnen gebohrt. Die Bohrungen gehen vom Sandsteinkeuper, der aus einer Folge von Sandsteinen mit zwischengelagerten Tonschichten besteht, aus und reichen zum Teil in die oberen Schichten des Gipskeupers. Die Endtiefen der Brunnen liegen zwischen 90 und 125 m. Ausgebaut sind die Brunnen mit einem 14-25m langen Sperrrohr. Die erste Verfilterung beginnt zwischen 14 und 25 m Tiefe.

Seit der Inbetriebnahme im Jahr 1969 wurde durchschnittlich zwischen 180000 und 340000 m^3 Wasser pro Brunnen und Jahr gefördert. Die zur Verfügung stehenden chemischen Analysen^{*)} (Gesamthärte, Carbonathärte, Sauerstoff, freies CO_2 , P_H) aus den Jahren 1973 bis 1979 zeigen für die einzelnen Brunnen zum Teil starke Schwankungen, die auf variable Zumischungen aus den verschiedenen Stockwerken der Grundwasserleiters hindeuten. Aus den ^3H -Gehalten ergibt sich für den Probenentnahmezeitpunkt für die einzelnen Brunnen ein rezenter Wasseranteil zwischen 0 und 30% unter der vereinfachenden Annahme, daß dieser einen ^3H -Gehalt von 150 TU aufweist (Tab. 4.4). Eine davon unabhängige Berechnung der rezenten Komponente mit Hilfe der ^{14}C -Gehalte ergibt übereinstimmende Ergebnisse, wobei für

*) Herrn Schöne von den Stadtwerken Fürth wird für die Überlassung der Werte gedankt.

Tabelle 4.4: Proben aus dem Erschließungsgebiet Allersberg
der Stadt Fürth:

Gemessene ^3H - und ^{14}C -Gehalte und abgeschätzte
Zumischung von rezentem Wasser (^3H : 150 TU;
 ^{14}C : 120% modern) zu altem Wasser (^3H : 0 TU;
 ^{14}C : 30% modern)

Brunnen	^3H -Gehalt (TU)	^{14}C -Gehalt (% modern)	Prozentuale Zumischung von rezentem Wasser	
			aus ^3H	aus ^{14}C
1	0,21 $\pm$ 0,4	29,3 $\pm$ 1,4	0	0
2	3,8 $\pm$ 0,6	30,4 $\pm$ 1,4	1	1
3	10,5 $\pm$ 0,9	-	6	-
4	8,7 $\pm$ 0,9	-	6	-
5	35,8 $\pm$ 2,6	52,2 $\pm$ 2,2	22	22
6	37,4 $\pm$ 2,5	-	23	
7	21,0 $\pm$ 1,6	-	12	
8	0,9 $\pm$ 0,4	-	0	
9	0,3 $\pm$ 0,4	-	0	
10	0,95 $\pm$ 0,54	-	0	
11	45,3 $\pm$ 3,1	-	30	
12	27 $\pm$ 1,5	49,6 $\pm$ 2,0	18	21
13	2,04 $\pm$ 0,4	-	1	
14	14,2 $\pm$ 1,1	34,5 $\pm$ 1,4	10	8
15	18,2 $\pm$ 1,4	43,0 $\pm$ 1,8	12	15
16	47,1 $\pm$ 3,1	-	30	
17	12,1 $\pm$ 1,0	-	10	
18	24,0 $\pm$ 1,7	-	16	
19	5,8 $\pm$ 0,8	-	3	
20	24,7 $\pm$ 1,8	-	16	

die alte Komponente ein ^{14}C -Gehalt von 30% modern und für die junge Komponente von 120% modern angesetzt wurde.

- b) Hilpoltstein Brunnen 5 (29) und Jahrsdorf Brunnen 3 (37):

An Hand dieser beiden Brunnen wird aufgezeigt, wie sich die Isotopenzusammensetzung von Brunnenwasser durch Veränderungen am Brunnen oder durch den laufenden Pumpbetrieb verändert. Die Probenentnahmen erfolgten im Mai 1979 und Mai 1980. Beide Brunnen stehen im offenen Gebiet und haben eine Tiefe von etwa 170 m.

Hilpoltstein 5 (Probe Nr. 29):

Zwischen den beiden Probenentnahmen wurde die Unterwasserpumpe des Brunnens Hilpoltstein 5 um etwa 5 m nach oben versetzt. Die gemessenen Isotopenwerte des geförderten Wassers veränderten sich dabei erheblich: ^{14}C von 46 auf 62% modern, ^3H von 40 auf 60 TU und $\delta^{13}\text{C}$ von -15,3 auf -18,1‰. Diese Veränderung kann natürlich auch durch den laufenden Pumpbetrieb bedingt sein.

Jahrsdorf 3 (Probe Nr. 37):

Auch dieser Brunnen zeigt eine starke Änderung der ^3H - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte (^{14}C wurde nur einmal gemessen) zwischen den Probenentnahmen. Der ^3H -Gehalt stieg von 41 auf 75 TU, während der $\delta^{13}\text{C}$ -Wert von -16,5 auf -18,6‰ abfiel. Diese Veränderung kann nur durch die laufende Förderung bedingt sein.

Aus diesen beiden Beispielen ist zu ersehen, daß durch Messungen der Isotopengehalte Veränderungen der Zumischung von rezentem Anteil zum Brunnenwasser, verursacht durch Änderungen am Brunnen oder durch den laufenden Pumpbetrieb, erkannt werden können. Dabei stieg der Rezentanteil im Wasser des Brunnens Hilpoltstein 5 von 27 auf 40% und im Wasser des Brunnens Jahrsdorf 3 von 27 auf 50%.

- c) Vergleich mit früheren Untersuchungen

Im vom Feuerletten überdeckten Teil des Untersuchungsgebiets wurden an verschiedenen Entnahmestellen Messungen des ^{14}C -Gehalts in den Jahren 1968, 1970 und 1975

(ANDRES & GEYH 1970, LOOSLI & OESCHGER 1979, LOOSLI 1980) durchgeführt. Bei fast allen Brunnen ist im Probenentnahmezeitraum zwischen 1968 und 1980 eine Abnahme des ^{14}C -Gehalts um den Faktor 2 bis 3 erkennbar (Abb. 4.24), die in den meisten Fällen mit einer Zunahme der HCO_3^- -Konzentration verbunden ist. Bei fast allen Proben konnte im Probenentnahmezeitraum kein ^3H oder nur geringe ^3H -Gehalte nachgewiesen werden. Nur im Brunnen Jahrsdorf 1 (33) stieg der Tritiumgehalt von 0 TU (1968) auf 22 TU (1975, 1979, 1980).

Die Veränderung der chemischen Analysenwerte und Isotopengehalte dürfte auf die Beanspruchung des Grundwasserleiters zurückzuführen sein, denn durch die laufende Beanspruchung des Grundwasserleiters kann eine Zumischung von ^{14}C -freien Wassern, z.B. von unten oder aus Tonsteinen, erfolgt sein.

4.2.3.6 Vergleich der aus dem ^{14}C -Gehalt und dem ^{39}Ar -Gehalt berechneten Wasseralter

Zur Überprüfung der aus dem ^{14}C -Gehalt ermittelten Wasseralter wurden von LOOSLI in den Jahren 1974 und 1977 im vorliegenden Untersuchungsgebiet an verschiedenen Brunnenwässern Messungen des ^{39}Ar -Gehalts durchgeführt (LOOSLI & OESCHGER 1979, LOOSLI 1980). Die aus dem ^{39}Ar -Gehalt berechneten Wasseralter waren im Vergleich zu denen aus dem ^{14}C -Gehalt zu gering, wobei teilweise erhebliche Differenzen auftraten (Abb. 4.25, Tab. 4.5). Diese Diskrepanz kann folgende Ursachen haben:

- a) Es findet eine unterirdische ^{39}Ar -Produktion statt, durch die mit dem ^{39}Ar -Gehalt ermittelten Wasseralter vermindert werden (LOOSLI 1980).
- b) Der ^{14}C -Gehalt im Wasser nimmt durch Kohlenstoffisotopenaustausch ab, wodurch die mit dem empirischen Anfangsgehalt von 85% modern berechneten Wasseralter zu hoch angesetzt sind.

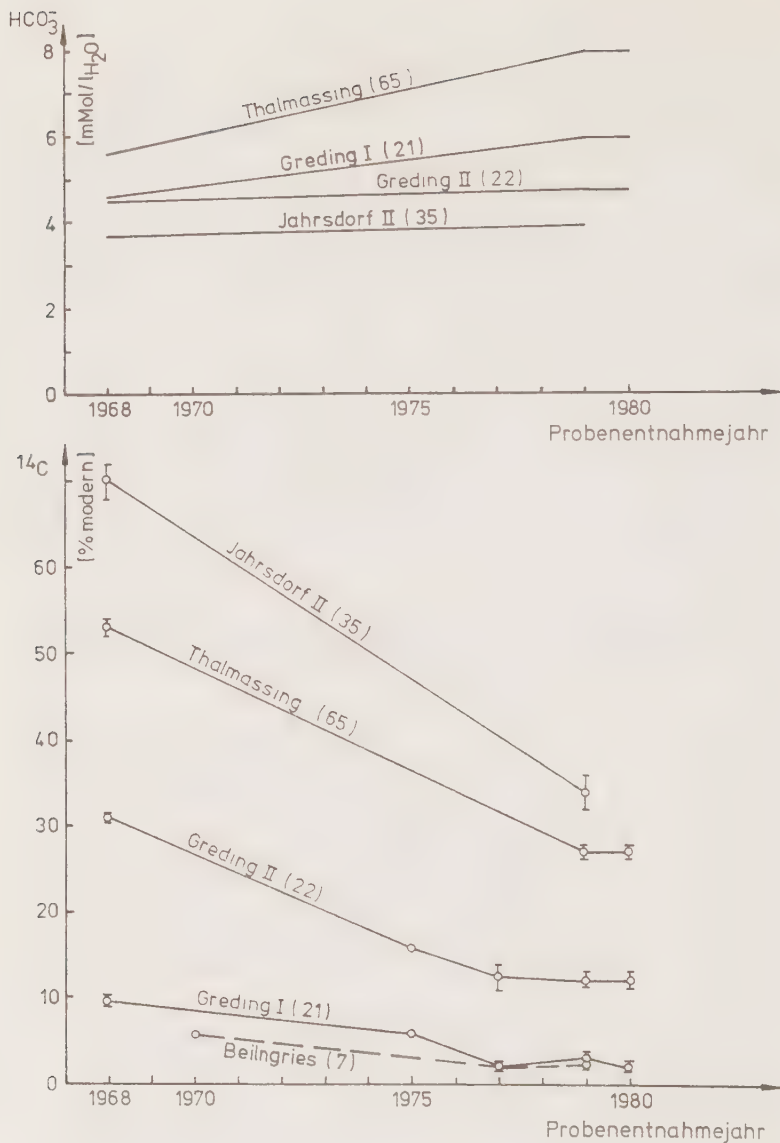


Abb. 4.24:

Untersuchungsgebiet Fränkisches Albvorland:
 Zeitliche Änderung der HCO_3^- - und ^{14}C -Gehalte von Grund-
 wässern aus dem von Feuerlätten überdeckten Teil des
 Untersuchungsgebiets nach Messungen von ANDRES & GEYH
 (1970), LOOSLI (1978, 1980) und eigenen Messungen

In Abb. 4.25 wurden die nach dem empirischen Modell und in Abb. 4.26 die nach dem Isotopenaustauschmodell berechneten ^{14}C -Wasseralter (s. Abschn. 4.2.3.3.3 und 4.2.3.4) gegen die von LOOSLI (1980) ermittelten ^{39}Ar -Wasseralter aufgetragen. Die in den Abbildungen eingezeichnete Gerade entspricht dabei einer Mischung von rezentem mit fossilem (^{14}C - und ^{39}Ar -freiem) Wasser in beliebigem Verhältnis. Entspricht die Grundwasserströmung dem hydrologischen Exponentialmodell, so müssen demnach alle Wertepaare für die Wasseralter unterhalb dieser Geraden liegen. Im Fall von Mischwässern egal welcher Zusammensetzung können die Wertepaare nur unterhalb der Zweikomponenten-Mischungsgeraden liegen (LOOSLI 1980). Die in Abb. 4.26 dargestellten ^{39}Ar - und ^{14}C -Wasseralter weisen auf eine Mischung von Wässern verschiedener Wasseralter hin. Bei dieser Erklärung bleiben aber doch erhebliche Unsicherheiten. Dies ist im Rahmen dieser Arbeit nicht zu klären.

Tabelle 4.5: Untersuchungsgebiet Fränkisches Albvorland:
Grundwasseralter bestimmt aus Messungen des ^{39}Ar - und ^{14}C -Gehalts. Altersangabe für ^{39}Ar und ^{14}C (berechnet mit $A_0 = 85\%$ modern) entnommen aus LOOSLI (1980)

Brunnen	Entnahmejahr	Proben-Nr. nach Anhang VI, Tab. 3	^{39}Ar -Alter (Jahre)	^{14}C -Alter (Jahre)	
				$A_0 = 85\%$ modern	A_0 aus Isotopenaustauschmodell*) ($\delta_g = -21\%$, $\delta_g = -8\%$)
Laibstadt 1	1977	43	< 55	550 ± 140	< 1000
Jahrsdorf 1	1974	33	< 100		
Jahrsdorf 1	1977	33	95 ± 15	2780 ± 120	< 1000
Möning 1	1977	49	285 ± 30	3340 ± 130	900 ± 1500
Greding 2	1977	22	430 ± 35	15230 ± 200	7700 ± 1900
Greding 1	1977	21a	330 ± 25	29500 ± 600	17100 ± 14500
Beilngries	1977	7	720 ± 50	29350 ± 800	16100 ± 3900

*) Die mit dem Isotopenaustauschmodell berechneten Alterswerte basieren auf der Auswertung von eigenen Messungen an den 1979/80 entnommenen Brunnenwässern.

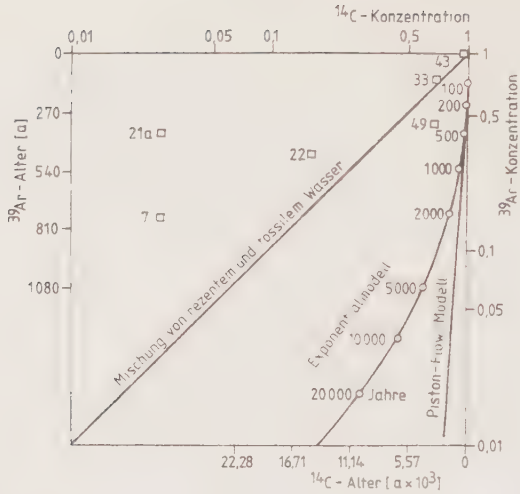


Abb. 4.25:

Theoretischer Zusammenhang zwischen ^{39}Ar -Alter und -Konzentration einerseits und ^{14}C -Alter und -Konzentration andererseits für 3 verschiedene Modelle der Altersverteilung. Die eingetragenen Meßpunkte (□) zeigen die im Untersuchungsgebiet Fränkisches Albvorland an den Grundwässern (s. Abb. 4.3) erhaltenen ^{14}C - und ^{39}Ar -Werte. Die ^{14}C -Wasseralter sind mit $A_0 = 85\%$ modern berechnet (entnommen aus LOOSLI 1980).

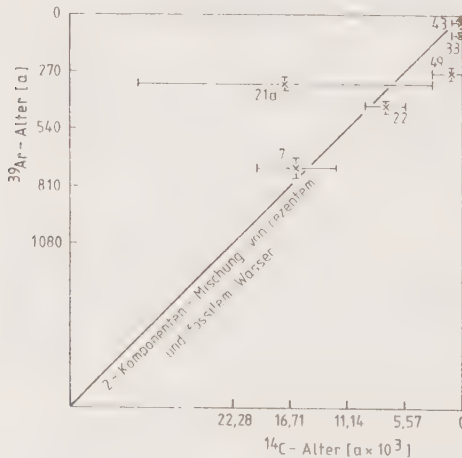


Abb. 4.26:

Zusammenhang zwischen ^{39}Ar -Wasseralter und ^{14}C -Wasseralter (A_0 berechnet mit Hilfe des Isotopenaustauschmodells mit $\delta^{13}\text{C} = -21\%$ und $\delta^{13}\text{C}_G = -8\%$). ^{39}Ar -Alter entnommen aus LOOSLI (1980). ^{14}C -Alter s. Anhang VI, Tab. 3

5. PRAKTISCHE FOLGERUNGEN FÜR DIE KOHLENSTOFF-¹⁴-
ALTERSBESTIMMUNG VON GRUNDWÄSSERN

Die Messung des ¹⁴C-Gehalts von Grundwässern ist bis jetzt die einzige Möglichkeit zur Bestimmung von Wasseraltern im Bereich von 1.500 bis etwa 40.000 Jahren. Es sollte allerdings ein ¹⁴C-Gehalt, der unter 2-3% modern (> 25.000 Jahre) liegt, nicht mehr in ein Wasseralter umgerechnet werden. In den meisten Fällen dürfte es sich hier um Mischwässer handeln, die eine nicht erfaßbare Komponente mit einem Wasseralter >40.000 Jahren hat. Neben der reinen Altersbestimmung des Grundwassers geben die ¹⁴C-Meßwerte auch Aufschlüsse über Fließrichtung und Fließgeschwindigkeit des Grundwassers. Welche Aussagen aus der Messung des ¹⁴C-Gehalts verschiedener Grundwässer zu erwarten sind, soll hier kurz zusammengefaßt werden:

Schwachmineralisierte Wasser (< 1.000 mg gelöste Stoffe/l H₂O):

Bei diesen Wässern kann in den meisten Fällen eine klare Altersangabe gemacht werden. Dabei muß im Einzelfall geprüft werden, inwieweit der ursprünglich im Wasser vorhandene ¹⁴C-Gehalt durch geochemische und physikalische Prozesse gestört worden sein kann.

Mineral-Wasser(>1.000 mg gelöste Stoffe/l H₂O):

Diese Wässer umfassen ein breites Spektrum an Lösungsinhaltsstoffen. Dabei treten durchwegs nicht mehr vernachlässigbare geochemische Einflüsse auf den ¹⁴C-Gehalt auf. Am einfachsten sind dabei NaCl-Wässer und mit Einschränkungen SO₄-haltige Wässer zu behandeln. Hier kann die Veränderung des ¹⁴C-Gehalts über Messungen des ¹³C-Gehalts abgeschätzt werden. Dagegen ist es bei den meisten Kohlensäuerlingen fragwürdig ein Wasseralter anzugeben, da neben einer starken Verdünnung des ¹⁴C im Wasser zusätzlich ein Ausspülen des ¹⁴C aus dem Wasser erfolgen kann. Das Vorhandensein von ¹⁴C im Wasser deutet hier lediglich in manchen Fällen auf eine Mischung verschiedener Wässer hin. Ähnlich sind ¹⁴C-Messungen an Thermalwässern zu sehen, bei denen die geochemischen Einflüsse insbesondere durch die hohen Wassertemperaturen, bis heute noch nicht geklärt sind.

Für die Interpretation von ^{14}C -Meßdaten an Grundwasserproben sind in jedem Fall zusätzliche Daten zu erheben:

a) Gehalt an stabilen Isotopen:

^{13}C -Gehalt der Wasserprobe, des Gesteinscarbonats im Grundwasserleiter und im Einzugsgebiet des Grundwassers, sowie des Bodengas- CO_2 im Einzugsgebiet für die Korrektur des ^{14}C -Gehalts.

Deuterium- und Sauerstoff-18-Gehalt des Wassers zur Lokalisierung des Einzugsgebiets und zur Identifizierung von Paläowassern.

b) Gehalte an radioaktiven Isotopen:

^3H -Gehalt zur Bestimmung des rezenten Wasseranteils und des ^{14}C -Anfangsgehalts, in speziellen Fällen die Messung des ^{85}Kr für die Modellrechnung zur Grundwasser-verweilzeitbestimmung für junge Grundwässer und des ^{39}Ar -Gehalts zur Bestimmung von Wasseraltern < 1.500 Jahre.

c) Hydrochemische Daten:

Bestimmung der Säure- und Basenkapazität, des p_H -Werts und der Wassertemperatur, evtl. auch der Leitfähigkeit und des Redoxpotentials im Gelände, Messung der im Wasser gelösten Hauptionen im Labor. Diese Daten werden i. a. für die Korrektur des ^{14}C -Gehalts benötigt.

d) Berechenbare Daten:

Sättigungsindex für Calzit und Dolomit, CO_2 -Partialdruck. Diese Werte geben einen Hinweis ob Lösungs- und Ausfällungsvorgänge bzw. Verdünnung den ^{14}C -Gehalt verändert haben.

Weiter müssen die evtl. Produktion von Methan im Hinblick auf eine Veränderung des ^{13}C -Gehalts, die Sulfatreduktion, welche zur Auflösung von Carbonaten führt, die Herkunft des Bicarbonats in Hinblick auf eine Aufhärtung und Gesteinsverwitterung und der Assimilationszyklus der Pflanzen im Grundwassereinzugsgebiet in Betracht gezogen werden.

Neben den hydrochemischen und geochemischen Einflüssen sind die Hydraulik (Fließverhalten und Mischung) der Grundwässer und das physikalische Verhalten des ^{14}C im Grundwasser (Diffusion und Absorption) in die Überlegungen zur Umrechnung von ^{14}C -Gehalten in Wasseralter einzubeziehen.

Nach Möglichkeit sollten immer mehrere Probenentnahmen zeitlich und regional verteilt erfolgen. Jede Interpretation von ^{14}C -Meßergebnissen an Grundwasserproben sollte im engen Kontakt zwischen Hydrogeologen, Hydrochemikern, Geochemikern und Isotopenphysikern erfolgen.

Anhang I: Berechnung der Kohlenstoffkonzentrationen
des DIC

- a) Berechnung von P_H , $(CO_2)_{aq}$ und (CO_3^{2-}) aus (HCO_3^-) und (Σ)

$$(CO_2)_{aq} = (\Sigma) - (HCO_3^-)$$

$$P_H = -\log\left(\frac{K_1 \cdot ((\Sigma) - (HCO_3^-))}{(HCO_3^-) \cdot \gamma_{HCO_3^-}}\right)$$

$$(CO_3^{2-}) = \frac{K_2 \cdot (HCO_3^-)^2 \cdot \gamma_{HCO_3^-}^2}{K_1 \cdot ((\Sigma) - (HCO_3^-)) \cdot \gamma_{CO_3^{2-}}}$$

- b) Berechnung von P_H , (Σ) und (CO_3^{2-}) aus (HCO_3^-) und $(CO_2)_{aq}$

$$(\Sigma) = (HCO_3^-) + (CO_2)_{aq}$$

$$P_H = -\log\left(\frac{K_1 \cdot (CO_2)_{aq}}{(HCO_3^-) \cdot \gamma_{HCO_3^-}}\right)$$

$$(CO_3^{2-}) = \frac{K_2 \cdot (HCO_3^-)^2 \cdot \gamma_{HCO_3^-}^2}{K_1 \cdot (CO_2)_{aq} \cdot \gamma_{CO_3^{2-}}}$$

- c) Berechnung von $(CO_2)_{aq}$, (HCO_3^-) , (CO_3^{2-}) und P_H

$$(CO_2)_{aq} = \frac{(\Sigma)}{\psi}$$

$$(HCO_3^-) = \frac{(\Sigma) \cdot K_1}{\psi \cdot \gamma_{HCO_3^-}} \cdot 10^{P_H}$$

$$(CO_3^{2-}) = \frac{(\Sigma) \cdot K_1 \cdot K_2}{\psi \cdot \gamma_{CO_3^{2-}}} \cdot 10^{2 \cdot P_H}$$

$$\text{mit } \psi = 1 + K_1 \cdot 10^{P_H} + K_1 \cdot K_2 \cdot 10^{2 \cdot P_H}$$

d) Berechnung von P_H , (HCO_3^-) und (CO_3^{2-}) aus (Σ) und $(\text{CO}_2)_{\text{aq}}$

$$(\text{HCO}_3^-) = (\Sigma) - (\text{CO}_2)_{\text{aq}}$$

$$P_H = -\log\left(\frac{K_1 \cdot (\text{CO}_2)_{\text{aq}}}{(\Sigma) - (\text{CO}_2)_{\text{aq}} \cdot \gamma_{\text{HCO}_3^-}}\right)$$

$$(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{K_2 \cdot ((\Sigma) - (\text{CO}_2)_{\text{aq}})^2 \cdot \gamma_{\text{HCO}_3^-}^2}{K_1 \cdot (\text{CO}_2)_{\text{aq}} \cdot \gamma_{\text{CO}_3^{2-}}}$$

e) Berechnung von $(\text{CO}_2)_{\text{aq}}$, (CO_3^{2-}) und (Σ) aus P_H und (HCO_3^-)

$$(\text{CO}_2)_{\text{aq}} = \frac{10^{-P_H} \cdot (\text{HCO}_3^-) \cdot \gamma_{\text{HCO}_3^-}}{K_1}$$

$$(\text{CO}_3^{2-}) = K_2 \cdot (\text{HCO}_3^-) \cdot \gamma_{\text{HCO}_3^-} \cdot 10^{P_H}$$

$$(\Sigma) = (\text{HCO}_3^-) \cdot \left(\frac{10^{-P_H} \cdot \gamma_{\text{HCO}_3^-}}{K_1} + 1 \right)$$

Anhang II: Großvolumenflüssigkeitsszintillations-
spektrometer mit Null- und Standardproben
für Messungen des ^3H - und ^{14}C -Gehalts

Großvolumenzähler (Abb. A II. 1):

Zur Messung von β -Strahlern niedriger Energie wurde eine spezielle Meßkammer in Verbindung mit der Elektronik (Fa. Berthold, Wildbad, Typ BF 2240) eines herkömmlichen Flüssigkeitsszintillationsspektrometers konstruiert. Aus Testmessungen mit tritiiertem Wasser und Instagel-Szintillator ergab sich die geringste Nachweisgrenze NWG (Gl. (3.1)) bei einem Meßküvettenvolumen zwischen 140 und 250 ml und bei Küvetten aus einem 90 - 120 mm langen Quarzrohr mit einem Durchmesser von 50 - 70 mm und Fenstern aus Herasil I (Fa. Heraeus, Hanau). Es erwies sich als günstig, auf der Längsseite der Küvetten einen diffusen Reflektor aus Titandioxid anzubringen. Die Meßkammer wurde daher so angefertigt, daß in der Länge bis zu 104 mm variable Meßküvetten mit einem Durchmesser von 50 mm eingeführt werden können. Die verwendeten Küvetten besitzen ein Gesamtvolumen von 70, 100 und 170 ml.

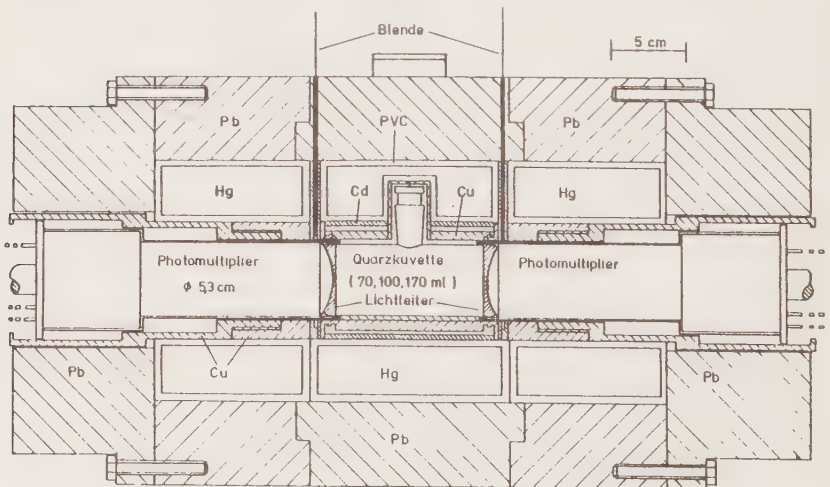


Abb. A II. 1:

Längsschnitt durch die Meßkammer des Großvolumen-
flüssigkeitsszintillationszählers

Der Zähler wird gegen die radioaktive Umweltstrahlung mit einer gestuften Abschirmung aus Pb, Cd und Cu mit einer Gesamtdicke von 11 cm abgeschirmt. Zur Zählung wird die Probe in die geöffnete Meßkammer eingeführt, wobei die Hochspannungsversorgung der Photomultiplier abgeschaltet ist. Nach Schließung der Meßkammer und eines ausklappbaren Abschirmsegmentes werden die lichtdichten Schieber, die zwischen Proben und Photomultiplier sind, gehoben, und die Photomultiplier direkt an die Meßküvette herangeschoben. Zur besseren optischen Kopplung der Küvetten an die Photomultiplier ist ein Plexiglaslichtleiter auf die Photomultiplier aufgesetzt. Die Proben werden bei einer Temperatur von 6-8°C mit einer Meßzeit von einigen 100 Minuten bis zu 1000 Minuten gemessen.

¹⁴C-Messung (CO₂-Absorptionsproben):

Die Kenndaten der ¹⁴C-Messung durch Einbringen des Proben-CO₂ in einem organischen Absorber (Lumasorb TM_I, Baker) und Mischen mit Szintillator (Carbo-Luma TM, Baker) sind aus Tab. 3.2 ersichtlich. In Abb. A II. 2a sind die mit einem Vielkanalanalysator (Fa. Canberra, Frankfurt/Main, Typ Serie 30) aufgenommenen ¹⁴C-Standard- und Nulleffektspektren für eine 70 ml Küvette, gefüllt mit 60 ml CO₂-gesättigtem Absorptionscocktail, dargestellt. Zum Vergleich sind in Abb. A II. 2b die ¹⁴C-Standard- und Nulleffektspektren eines kommerziellen Flüssigkeitsszintillationszählers (Fa. Berthold, Wildbad, Typ BF 5000) mit 24 ml Glasfläschchen und 23 ml CO₂-gesättigtem Absorbercocktail aufgezeichnet. Wie aus den Spektren zu ersehen ist, muß zur Reduzierung des Nulleffekts, der im unteren Energiebereich des ¹⁴C-Spektrums auftretende Chemolumineszenz- und/oder Phosphoreszenzpeak diskriminiert werden, wodurch allerdings der ¹⁴C-Zählwirkungsgrad von 80 auf 66% herabgesetzt wird. Der Chemolumineszenzpeak wird bei Zutritt von Luftsauerstoff, der mit dem Absorber chemisch reagiert, verstärkt (Abb. A II. 2a, strichlierte Linie). Der Zählwirkungsgrad wird auch verringert, falls der Absorber nicht

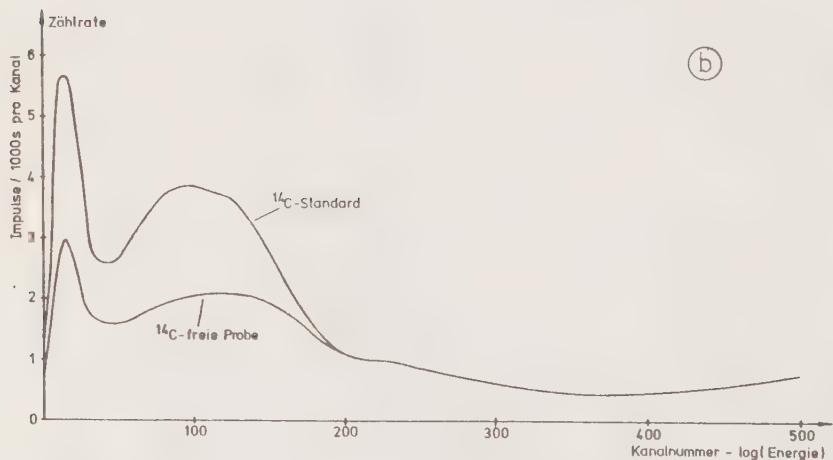
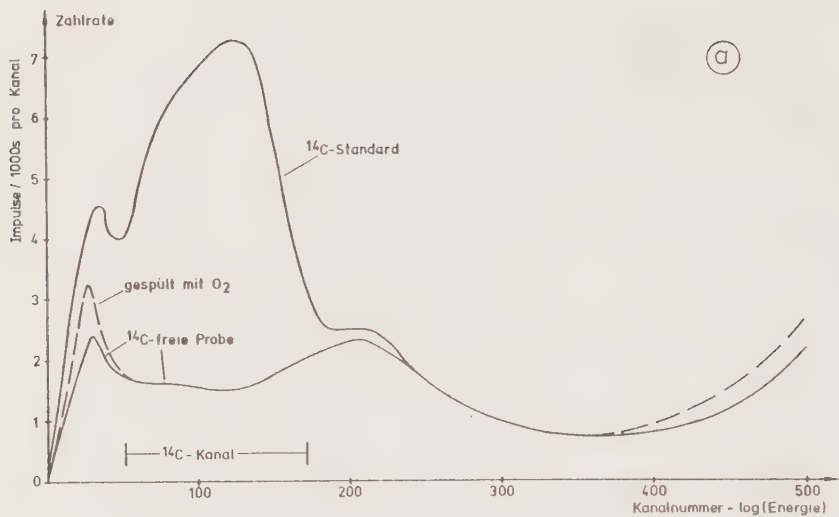


Abb. A II. 2:

CO₂-Absorptionsspektren aufgenommen mit einem Vielkanalanalysator a) gemessen im Großvolumenflüssigkeitsszintillationszähler mit 70 ml Küvette und b) in einem kommerziellen Flüssigkeitsszintillationszähler (BF 5000) mit 24 ml Glasfläschchen

vollständig mit CO_2 gesättigt ist (Abb. A II. 3).
Dagegen war kein Unterschied zwischen Proben, in denen ^{14}C -freies CO_2 absorbiert wurde und Proben ohne CO_2 festzustellen.

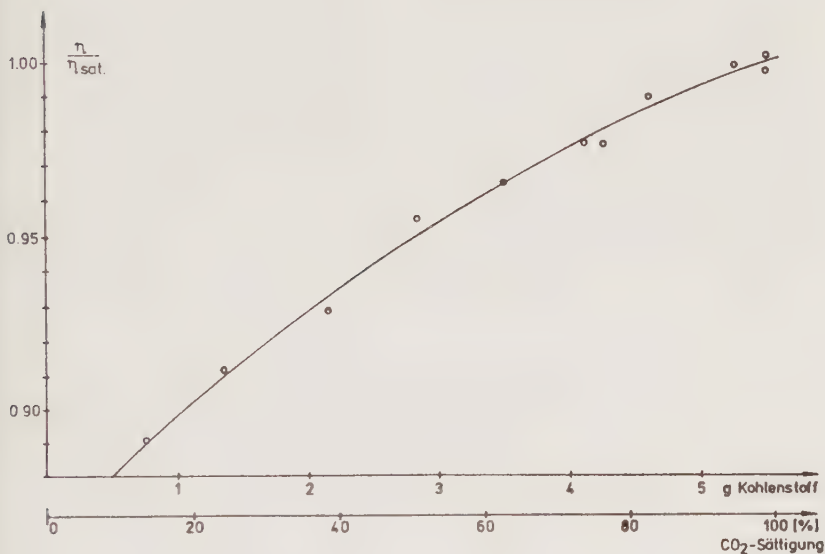


Abb. A II. 3:

Relativer Zählwirkungsgrad η/η_{sat} für ^{14}C von absorbiertem CO_2 in einer Absorber-Szintillator-Lösung, gemessen im Großvolumenflüssigkeitsszintillationszähler mit einer 170 ml Küvette ($\eta_{\text{sat}} = 70,3\%$)

^3H -Messung:

Mit dem Großvolumenzähler (GVZ) werden auch Messungen des ^3H -Gehalts im Wasser durchgeführt. Hierzu können in die drei Küvettengrößen 28, 42 und 75 ml H_2O eingebracht werden. Der Zählcocktail besteht aus einer Mischung von Wasser zu Szintillator (Luma-Gel TM, Baker, Instagel TM, Packard & Co.) im Verhältnis 1 : 1,13. Die dabei erhaltenen experimentellen NWG ($P = 97,5\%$, $t = 1000$ Minuten) liegen zwischen 8 und 4 TU mit einem Kalibrierfaktor F von 21 bis 9 TU/cpm und einer Nullprobenzählrate n_0 zwischen 6,5 und 10,4 cpm (Tab. A II. 1). Vergleichsweise konnte für das beste im Institut für Radiohydrometrie vorhandene kommerzielle Gerät bei gleichen äußeren Meßbedingungen und Einbringen von 10 ml H_2O in 24 ml Polyäthylenfläschchen eine NWG von 9 TU, ein Kalibrierfaktor F von 56 TU/cpm und eine Nullprobenzählrate n_0 von 2,3 cpm erreicht werden.

Tabelle A II. 1: Charakteristische Daten der Low-Level Flüssigkeitsszintillationszählung von ^3H in Wasser

	Großvolumenzähler				Mark II/1 (Searle & Co.)
	IT	II	II	I	
Volumen (ml) von					
Wasser	28	42	75		10
Szintillator	32	48	85		13
Probenbehälter	70	100	170		24
Art des Behälters	Quarzküvette				PÄ-Fläschchen
Meßzeit (min)	1000				
Zählrate im ^3H -Kanal:					
Nulleffekt n_0 (cpm)	6,48	7,60	7,71	10,39	2,42
$1,96\sigma_{CS}$ (cpm)	0,16	0,17	0,17	0,20	0,10
$1,96\sigma_{exp}$ (cpm)	0,22(9)	-	-	0,27(8)	0,14(30)
t_{6exp} (cpm)	0,26	-	-	0,33	0,15
Standard ($4.1 \cdot 10^4$ TU)	1985	2623	3374	4354	
$n_{1, st}$ (cpm)					
$1,96\sigma_{CS}$ (cpm)	2,6	3,2	3,6	4,0	
$1,96\sigma_{exp}$ (cpm)				30 (10)	
t_{6exp} (cpm)				34	
Kalibrierfaktor (TU/cpm)	21	16	12	9	57
Zählwirkungsgrad (%)	24,4	21,5	15,5	20	24,5
Nachweisgrenze:					
NWG _{CS}	4,7	3,8	3,0	2,7	8,0
NWG _{exp}	7,5	-	-	4,4	12,1

Langzeitmessungen:

Zur Ermittlung der bestmöglichen experimentellen NWG wurde ohne Probenwechseln im Großvolumenzähler mit einer 70 ml Küvette eine ^{14}C -Absorptionsprobe über 10600 Minuten (Abb. II. 4) und eine ^3H -Nullprobe über 6500 Minuten gezählt (Abb. II. 5). Bei einer Aufteilung der Zählung in Blöcke mit je 10 x 98 Minuten Zählzeit ergab sich für die Absorptionsprobe eine experimentelle Standardabweichung (95% Streubereich) von 0,35 cpm und für die ^3H -Nullprobe von 0,24 cpm bei einem Mittelwert von 9,56 bzw. 6,59 cpm. Die aus diesen Werten resultierenden NWG für ^{14}C - und ^3H -Messungen sind mit denen für verschiedene Proben ermittelten Werten identisch.

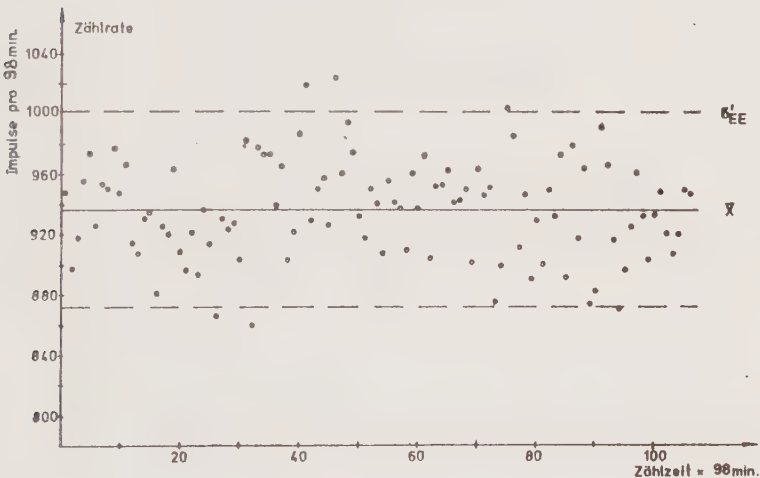


Abb A II. 4:

Langzeitmessung mit dem Großvolumenflüssigkeits-szintillationszähler (GVZ) im ^{14}C -Kanal. Die 70 ml Quarzglasküvette des GVZ ist mit einer ^{14}C -freien, CO_2 -gesättigten Absorptionsprobe gefüllt.

Radon:

Bei einer erhöhten Zählrate des "Overflow"-Kanals die z.B. durch Radon bedingt sein kann, wird im ^{14}C -Kanal eine Erhöhung der Zählrate von etwa 5% der Erhöhung im Overflow-Kanal, im ^3H -Kanal von 2% registriert.

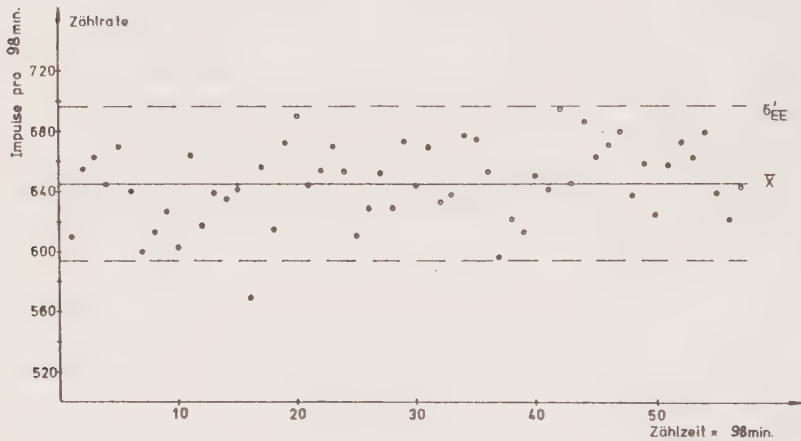


Abb. A II. 5:

Langzeitmessung mit dem Großvolumenflüssigkeits-szintillationszähler (GVZ) im ^3H -Kanal. Die 70 ml Quarzglasküvette des GVZ ist mit tritium-freiem Wasser (28 ml) und Lumagel-Szintillator (32 ml) gefüllt

Vergleich von Nullprobenzählratenmessungen an verschiedenen Aufstellungsorten des Großvolumenflüssigkeits-szintillationszählers

Zur Ermittlung einer möglichen Reduktion der Nullprobenzählrate durch grössere geologische Überdeckung des Meßraums, wurde der GVZ in einem Salzbergwerk in Berchtesgaden (BG) aufgestellt. Im Gegensatz zum Low-Level-Meßraum (LLM) im Institut für Radiohydrometrie mit einer 0,7 m Schwerbetonüberdeckung und einem darüber liegenden Stockwert ($\hat{=}$ $\approx$ 3 m Wasseräquivalent) wies die Überdeckung in BG etwa 30 m Endmoräne

mit hohem Schotteranteil auf ($\Delta \approx 60$ m Wasseräquivalent). Die Messungen wurden mit einer 70 ml und einer 170 ml Quarzglasküvette (Füllung 60 ml bzw. 160 ml Lumagel-Szintillator) durchgeführt.

Ein Vergleich der Meßwerte (Tab. A II. 2) an den zwei verschiedenen Aufstellungsorten zeigt, daß die integrale Zählrate und die Zählrate im ^3H - und ^{14}C -Kanal ohne Abschirmung in BG erheblich höher ist als im LLM. Durch die Pb + Hg-Abschirmung wird eine Reduktion der Nullprobenzählrate um einen Faktor 2 bis 2,6 erhalten. Ein Vergleich der Nulleffektsspektren des GVZ ohne Pb + Hg-Abschirmung zwischen LLM und BG zeigt, daß der Hauptpeak im LLM bei etwa 200 keV und in BG bei etwa 150 keV externer γ -Strahlung liegt (Abb. A II. 6). Durch die Pb + Hg-Abschirmung wird der Peak bei 150 keV in BG eliminiert, der Peak bei 200 keV im LLM bleibt erhalten (Abb. A II. 6). Der 200 keV-Peak, dürfte auf Čerenkov-Strahlung, verursacht durch die harte Höhenstrahlkomponente, zurückzuführen sein. Dieser Peak erscheint auch bei leerer Meßkammer wie auch bei einer mit H_2O gefüllten Küvette (Abb. A II. 7). Die im Spektrum ersichtlichen Peaks unter 100 keV externer γ -Strahlung wurden bei allen Nulleffektsspektren erhalten. Sie sind hauptsächlich auf γ -Strahlung zurückzuführen, die in der Photokathode der Photomultiplier einen Photoeffekt bewirkt; sie können auch durch externe γ -Strahler simuliert werden (Abb. A II. 7).

Aus dem Vergleich der Meßwerte, die an den zwei verschiedenen Aufstellungsorten erhalten wurden, kann die im LLM erhaltene Nullprobenzählrate zurückzuführen sein zu etwa 50% auf Mesonen und zu etwa 50% auf die Umgebungs- γ -Strahlung und auf die Eigenaktivität.

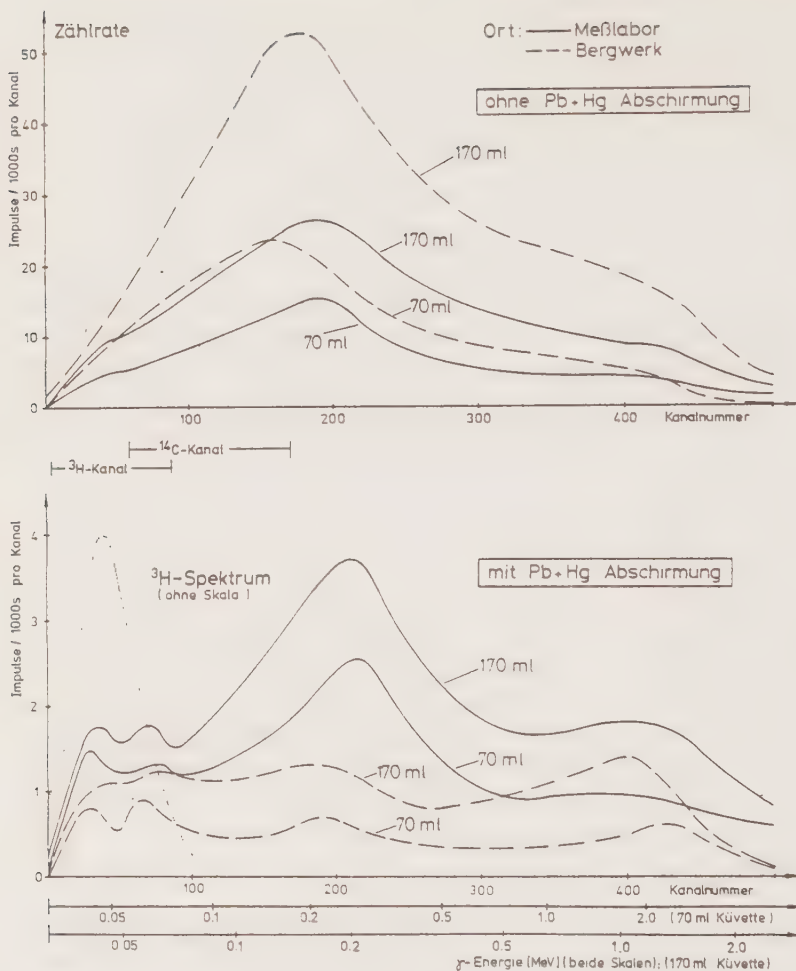


Abb. A II. 6:

Probenspektren (Lumagel-Szintillator in 70 und 170 ml Küvetten) gemessen mit dem Großvolumenflüssigkeits-szintillationszähler und einem Vielkanalanalysator. Die Messung erfolgte im Low-Level-Meßraum des Instituts für Radiohydrometrie (0,75 m Schwerbeton) und im Bergwerk (30 m Überdeckung) mit und ohne Pb+Hg-Abschirmung. Die Energieeichung für die γ -Strahlung wurde mit externen γ -Quellen durchgeführt

Tabelle A II. 2:
Nulleffektmessungen mit dem Großvolumenflüssigkeitsszintillationszähler
(Küvette gefüllt mit Lumagel-Szintillator) im Low-Level-Meßraum des Instituts
für Radiohydrometrie und im Bergwerk in Berchtesgaden, W.äq. - Wasseräquivalent

Aufstellungsort		Meßlabor		Bergwerk	
Überdeckung		ungefähr 3 m W.äq.		ungefähr 60 m W.äq.	
Abschirmung		ohne	6 cm Pb 3 cm Hg 1 cm Cu+Cd	ohne	6 cm Pb 3 cm Hg 1 cm Cu+Cd
Küvet.		Zählrate (cpm):			
70 ml	³ H-Kanal	21 ± 1	7,0 ± 0,2	40 ± 1	3,2 ± 1
	¹⁴ C-Kanal	55 ± 1	9,0 ± 0,2	118 ± 3	3,8 ± 1
	Integral	177 ± 3	36 ± 1	310 ± 10	13,6 ± 3
170 ml	³ H-Kanal	-	10,0 ± 0,3	81 ± 2	4,7 ± 0,2
	¹⁴ C-Kanal	-	14,0 ± 0,4	234 ± 3	6,9 ± 0,2
	Integral	-	58 ± 2	730 ± 5	27 ± 1

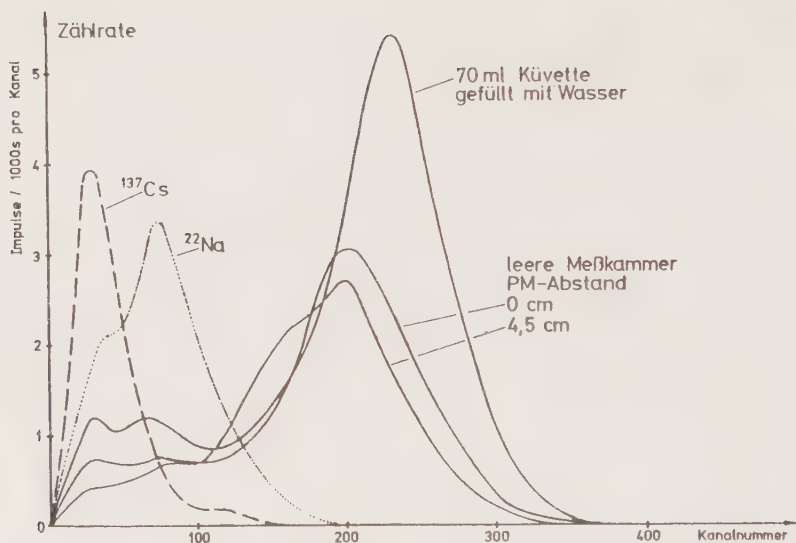
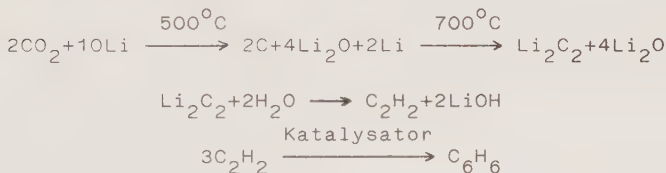


Abb. A II. 7:

Nulleffektsspektren gemessen mit dem Großvolumen-flüssigkeitsszintillationszähler und einem Vielkanalanalysator im Low-Level-Meßraum des Instituts für Radiohydrometrie. Die Messungen erfolgten mit einer mit Wasser gefüllten 70 ml Küvette, und mit leerer Meßkammer bei Photomultiplierabstand (= PM) 0 cm und 4,5 cm. Die zusätzlich eingezeichneten Spektren externer γ -Strahler (^{137}Cs , ^{22}Na) sind bei leerer Meßkammer (PM = 4,5 cm) gemessen

Anhang III: Benzolsynthese

Die Synthese von Benzol aus CO_2 ist eine in der Low-Level-Meßtechnik weitverbreitete Methode zur Messung von niedrigen ^{14}C -Konzentrationen (z.B. BURLEIGH et al. 1977). Die Umsetzung des Probenkohlendioxids zu Benzol erfolgt mit metallischem Lithium, Wasser und Katalysator nach folgendem Reaktionsschema:



Präparationslinie:

An der aufgebauten Präparationslinie (Abb. A III. 1) mit zwei 1,9 l -

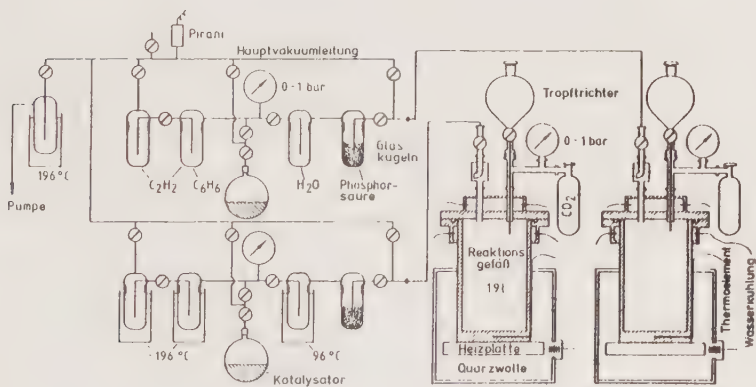


Abb. A III. 1:
Benzolsyntheselinie

Reaktionstöpfen und einer Doppelglaslinie können täglich zwei Benzolsynthesen mit bis zu 8 ml Benzol durchgeführt werden; im allgemeinen werden 4 ml synthetisiert.

Die Lithiumcarbidsynthesen werden in bis zu 1100°C temperaturbeständigen Ni-Cr-Edelstahlgefäßen mit einem Innendurchmesser von 11 cm durchgeführt. Die Reaktions-töpfe sind aus einem Stück gedreht; an den Topfenden sind Deckelflansche aufgeschweißt, in den Böden ist je ein Thermoelement eingebaut. Die Deckel mit Edelstahlschlüssen für CO_2 - bzw. Wassereinlaßsystem und Acetylenauslaß-öffnung sind mit je 4 Flügelschrauben angeflanscht und werden mit je einem Viton-O-Ring abgedichtet. Zum Schutz der O-Ringe sind sowohl in den Deckeln, wie auch an den Deckelflanschen Kühlwassersysteme eingearbeitet. Die Heizelemente (Doppeladerheizleiter, 1,5 kW) sind spiralförmig in vorgefräste V2A-Platten eingestemmt. Die Heizplatten, die auf einer gegossenen Aluminiumoxidplatte aufliegen, werden über Stative mit Teleskopfedern an die Böden der Reaktionstöpfe gepreßt. Zur Wärmeisolierung sind die Heizplatten und die unteren Hälften der Reaktions-töpfe mit Quarz- und Steinwolle gefüllten doppelwandigen Gefäßen umgeben. Die Kühlung erfolgt durch Abnahme der Heizungen und der Isolationsgefäße zuerst mit Preßluft und dann durch Eintauchen der Reaktionsgefäße in Wassertöpfe, die ebenfalls an den Stativen angebracht sind und sowohl seitlich als auch in der Höhe verstellbar sind. Mit einem Spritzschutz aus Edelstahl und einem Edelstahlkugelhahn und einem Edelstahlfederbalg sind die Reaktionstöpfe mit der Glaslinie (Vakuuminlinie) verbunden.

Synthese:

Um 4ml Benzol, die 3,2 g Kohlenstoff beinhalten, zu synthetisieren, werden mehr als 0,3 Mol CO_2 eingebracht. Auf dem Boden des Reaktionstopfes wird etwa 12-15 g

(10-20% Überschuß), in 1 cm dicke in Scheiben geschnittenen metallisches Lithium ausgelegt, durch das CO_2 bei 700°C in Li_2C_2 übergeführt wird. Nach Kühlung der Reaktionstöpfе auf Zimmertemperatur wird aus dem Carbид durch Zutropfen von je etwa 1,5 l "tотem" Wasser Acetylen erzeugt. Dieses wird zur Abtrennung von Verunreinigungen (z.B. Lithiumlauge, Ammoniak und Wasser) zuerst durch eine mit 85 %-iger Phosphorsäure und Glasperlen gefüllten Falle, durch eine Wasserausfrierfalle (-96°C) und dann in zwei hintereinandergeschalteten Fallen bei -196°C eingefroren. Der bei der Reaktion anfallende Wasserstoff wird stufenweise über die Vakuumapparatur durch das Fallensystem abgepumpt. Zur katalytischen Cyclisierung des Acetylens zu Benzol wird das Acetylen auf den mit Wasser gekühlten Katalysator aufsublimiert. SALVAMOSER (1975) hat das nach diesem Verfahren synthetisierte Benzol auf seine Reinheit untersucht, und fand, daß es nicht von Benzol p. a. zu unterscheiden war.

Das in Barrenform (100 g) verwendete Lithium (Metallgesellschaft AG, Frankfurt/Main) wird unter Argon oder Vakuum aufbewahrt. Der zur Cyclisierung des Benzols benötigte Perl-Katalysator (Kali-Chemie AG, Hannover) wird vor Gebrauch etwa 2 Stunden bei 500°C ausgeheizt und in 500 ml Rundkolben auf 10^{-2} mbar evakuiert.

Die mit dieser Präparationslinie erhaltenen Benzol-synthese-Wirkungsgrade, bezogen auf die eingesetzte Kohlenstoffmenge, liegen zwischen 75 und 88%.

Standard- und Nullprobenmessungen:

Zu 4 ml des synthetisierten Benzols werden 0,16 ml Permafluor[®]-I-Szintillator (Packard & Co.) gegeben und in kommerziellen Nylonmeßfläschchen (Searle & Co, Nuclear Chicago) bei $6-8^\circ\text{C}$ in einem Flüssigkeitsszintillationszähler des Typs Mark II (Searle & Co.) mit Crosstalkdiskriminator gemessen. Die Meßzeit beträgt für jede Probe

10 x 98 Minuten über eine Zeit von zwei bis vier Wochen hinweg.

Mit der Doppelpräparationslinie wurden in einem Zeitraum von 1,5 Jahren von fünf verschiedenen Präparatoren etwa 400 Synthesen durchgeführt, davon 64 Null- und 71 Standardproben (53% modern bzw. 135% modern) (Abb. A III. 2). Die im Mittel erzielte experimentelle NWG (97,5% Streubereich) lag bei 0,65% modern bei einer Nullrate von 2,58 cpm und einer Meßzeit von 1000 Minuten. Die experimentelle Reproduzierbarkeit (95% Streubereich) des Labor-Standards I (22 Oxalsäureproben, 53% modern) lag bei 2,6% (theoretisch: 1,7%), die für Standard II (49 Gärungs-CO₂-Proben, 135% modern) bei 1,5% (theoretisch: 1,0%).

Mit einer Ausnahme konnte kein signifikanter Unterschied zwischen den verwendeten Lithiumchargen und -formen (Stangen, Granulat, Barren) festgestellt werden. Lithiumstangen, die in einer undichten Dose aufbewahrt wurden, ergaben erhöhte Nullproben- und stark streuende Standardprobenzählraten (Abb. A III. 2, Li-Stangen alt)

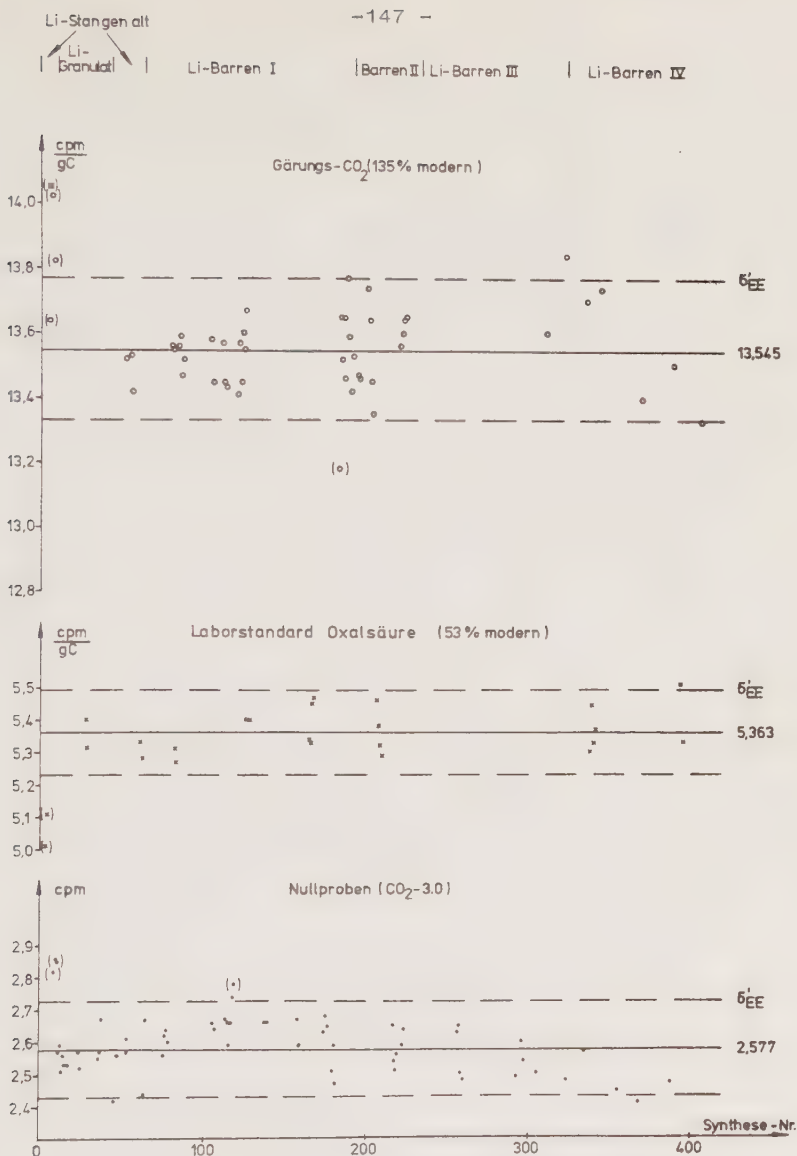


Abb. A III. 2:

Spezifische (Netto-) Zählrate von Null- und ^{14}C -Standardproben (Benzol), die zwischen November 1978 und April 1980 präpariert und gemessen wurden. Messung: 4 ml Benzol und 0,16 ml Szintillator in 25 ml-Nylonflaschen, 1.000 min Meßzeit. Angegebener Fehler : 95 bzw 97,5% Streubereich. Eingeklammerte Meßpunkte wurden bei der Mittelwertbildung nicht berücksichtigt, weil sie signifikant vom Mittelwert abweichen oder und zu einer verunreinigten Li-Charge gehören

Anhang IV: Angewandte Analysemethoden zur Bestimmung
der Isotopengehalte und der wasserchemischen
Daten

Bestimmung der Isotopengehalte

- ^3H : Direkte FSZ*) NWG*) 15 TU
Elektrolyse $0,41 \text{ H}_2\text{O} + \text{FSZ}$: NWG : 0,7 TU
Elektrolyse $0,41 \text{ H}_2\text{O} + \text{GZ}^*)$: NWG : 0,08 TU
Elektrolyse $1,41 \text{ H}_2\text{O} + \text{FSZ}$: NWG : 0,3 TU
Elektrolyse $1,41 \text{ H}_2\text{O} + \text{GZ}$: NWG : 0,03 TU
(EICHINGER et al. 1981)
- ^{14}C : Benzol-Synthese + FSZ (s. Anhang III)
 CO_2 -Absorption + FSZ (s. Abschn. 3.2.2, Anhang II)
- ^{13}C : MS*) von CO_2 (s. Abschn. 3.2.1)
- ^{18}O : MS von CO_2 nach vorhergehenden Isotopenaustausch
des Sauerstoffs des Probenwassers mit Flaschen- CO_2
bis zur Gleichgewichtseinstellung (ROETHER 1970).
Der Meßfehler (zweifache Standardabweichung) be-
trägt $\pm 0,15 \delta^{18}\text{O}\text{-‰}$.
- ^2H : MS von H_2 nach vorhergehender quantitativer
Reduktion des H_2O zu H_2 -Gas (z. B. MOSER &
RAUERT 1981). Der Meßfehler (zweifache Standard-
abweichung) beträgt $\pm 0,1 \delta^2\text{H}\text{-‰}$.

-
- *) FSZ = Flüssigkeitsszintillationszählung
NWG = Nachweisgrenze (97,5% Streubereich,
Zählzeit: 1.000 Minuten)
GZ = Messung mit Gasproportionalzählern
MS = Massenspektrometrische Messung

Wasserchemische Analysenverfahren:

Im Gelände:

P_H :

Elektrochemisch mit gesättigter Kalomel Glas-
elektrode in Verbindung mit einem tragbaren P_H -
Meter (Meßfehler: $\pm 0,05-0,1$ P_H -Einheiten)

SK 4,3:

Säurekapazität bis P_H 4,3 mit 0,1 n HCl
(Meßfehler: 0,1 mmol/l H_2O)

BK 8,2:

Basenkapazität bis P_H 8,2 mit 0,02 n NaOH
(Meßfehler: $\pm 0,05$ mmol/l H_2O)

Leitfähigkeit:

Elektrisch mit Pt-Elektrode
(Meßfehler: ± 1 mS/m)

O_2 :

Elektrochemisch mit O_2 -Elektrode
(NWG: 0,08 mg O_2 /l H_2O , Meßfehler: im Bereich ab
5 mg O_2 /l H_2O : $\pm 0,5$ mg O_2 /l H_2O)

E_H :

Mit einem Pt-Ag/AgCl-Elektrodensystem
(Meßfehler: ± 30 mV)

Im Labor:

Ca^{2+} , Mg^{2+} :

Titrimetrische Bestimmung mittels Titriplex III-
Lösung nach deutschem Einheitsverfahren

Na^+ , K^+ :

Flammenphotometrische Bestimmung bei einer Wellen-
länge von 580 bzw. 760 nm

SO_4^{2-} :

Nephelometrische Bestimmung bei einer Photometer-
wellenlänge von 491 nm

NO_3^- :

Nach Nawone bei einer Wellenlänge von 206 nm

Cl^- :

Titrimetrische Bestimmung mit Hg-Nitrat

$\text{SiO}_2^{*})$:

Photometrisch

*) Diese Analysen wurden von Dr. Frimmel, Institut
für Wasserchemie TU-München, durchgeführt.

Anhang V: Modellüberlegungen zur Bestimmung von Grundwasser-
wasserverweilzeiten mit Hilfe von ^2H , ^3H , ^{18}O -
und ^{14}C -Gehaltsmessungen

Die zeitliche Verteilung des ^3H -Gehalts (Abb. A V. 1) sowie des ^2H - und ^{18}O -Gehalts in den Niederschlägen wie auch des ^{14}C -Gehalts im CO_2 der Atmosphäre (Abb. 1.1) führen zu einer Markierung des Grundwassers.

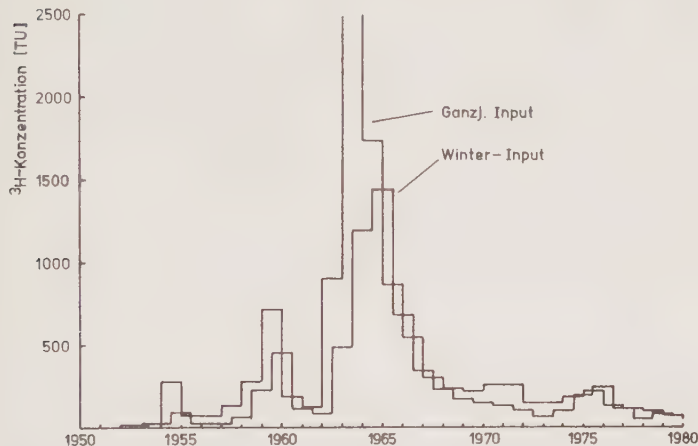


Abb. A V. 1:

^3H -Gehalt des infiltrierten Niederschlagswassers für ganzjährige und halbjährige (Okt. - März) Grundwasserneubildung (Input) gewichtet mit der Niederschlagshöhe und auf 1979 zerfallskorrigiert (nach SALVAMOSER 1981). ^3H -Meßwerte: 1952-1969 Station Hohe Warte, Wien (IAEA 1969, 1970, 1971, 1973); 1970 - 1977 Station Hohenpeißenberg/Obb. (RAUERT 1981); 1978 - 1979 Station München (RAUERT 1981)

Mit Hilfe von Modellvorstellungen kann über Messungen des ^3H - und ^{14}C -Gehalts des Grundwassers eine Altersdifferenzierung und in bestimmten Fällen eine Bestimmung des ^{14}C -Anfangsgehalts und damit eine Altersbestimmung des Grundwassers vorgenommen werden.

Die ^3H -Gehalte in Grundwässern stammen im wesentlichen aus Kernwaffentests (eine mögliche ^3H -Produktion im Untergrund wird nicht berücksichtigt, wie überhaupt der natürliche ^3H -Gehalt für die hydrologische Interpretation von untergeordneter Bedeutung ist) und erlauben eine Altersangabe für Grundwasser, die in den letzten 25-30 Jahren neugebildet wurde. Unter Einbeziehung von Modellannahmen kann diese Altersangabe auf die letzten Jahrhunderte ausgedehnt werden (GEYH in MOSER & RAUERT 1980). Aus kombinierten ^3H - und ^{14}C -Messungen kann auch bedingt auf eine zeitliche Differenzierung von Mischwasseranteilen geschlossen werden (GEYH & GROSCHOPF 1978).

Die zeitlichen Unterschiede der ^2H - und ^{18}O -Gehalte in den Niederschlägen sind im wesentlichen durch temperaturabhängige Isotopenfraktionierungen bei Phasenumwandlungen im Wasserkreislauf bestimmt.

a) ^3H -, ^2H -, ^{18}O - und ^{14}C -Input:

Zur Bestimmung von Verweilzeiten des Grundwassers mit Hilfe von verschiedenen hydrologischen Modellen, welche auf Messungen des Isotopengehalts beruhen, muß die "Input"-Funktion c_{in} der zeitlichen Isotopengehaltsverteilung beim Eintritt in das Grundwasser bekannt sein. Für kurze Verweilzeiten (<2 Jahre) ist, neben der langzeitlichen Veränderung des ^3H - und ^{14}C -Gehalts in den Niederschlägen bzw. im CO_2 der Atmosphäre (Abb. A V. 1 und Abb. 1.1) auch die jahreszeitliche Schwankung, die für die ^3H -, ^2H - und ^{18}O -Gehalte in den Niederschlägen i. a. sehr ausgeprägt ist, zu berücksichtigen. Außerdem ergeben sich für ^3H , ^2H und ^{18}O je nach dem Zeitpunkt der Grundwasserneubildung verschiedene Inputfunktionen (Abb. A V. 1).

Falls im Untersuchungsgebiet keine langjährige Beobachtungsreihe des ^3H -Gehalts der Niederschläge vorliegt, kann die Inputfunktion u. U. unter Berücksichtigung des Kontinentaleffekts (WEISS et al. 1979, Abb. A V. 2) ermittelt werden.

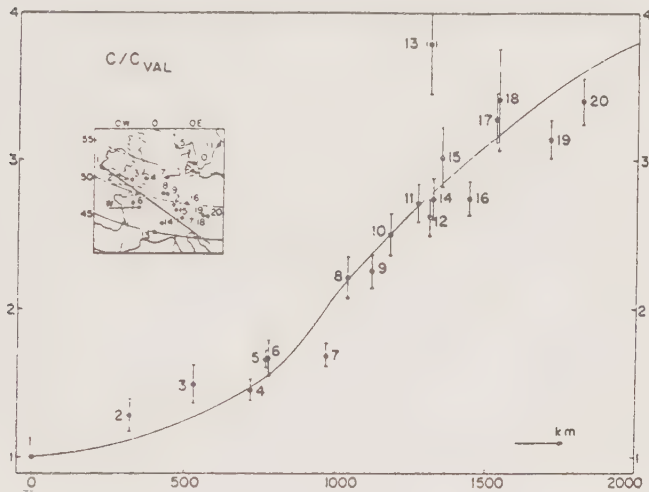


Abb. A V. 2:

Zunahme des ^3H -Gehalts in Niederschlägen in Richtung Kontinent, relativ zur Station Valentia (Station 1). ^3H -Meßwerte von 1970 und älter. Die durchgezogene Kurve ist berechnet.

(1) Valentia (51°N, 10°W); (2) Milford Haven (52°N, 5°W); (3) Wantage (52°N, 1°W); (4) Orfordness (52°N, 2°E); (5) Lista (58°N, 7°E); (6) Le Mans (48°N, 0°W); (7) Groningen (53°N, 7°E); (8) Liege (51°N, 5°E); (9) Sindorf (51°N, 7°E); (10) Taastrup (57°N, 12°E); (11) Huddinge (59°N, 18°E); (12) Limburger Hof (49°N, 8°E); (13) Grenoble (45°N, 6°E); (14) Thonon-Les-Bains (47°N, 7°E); (15) Stuttgart (49°N, 9°E); (16) Hof (50°N, 12°E); (17) Zugspitze (47°N, 15°E); (18) Garmisch (47°N, 11°E); (19) Petzenkirchen (48°N, 15°E); (20) Vienna (48°N, 17°E) (nach WEISS et al. 1979)

Für das Untersuchungsgebiet Fränkisches Albvorland ist die in Abb. A V. 1 dargestellte ^3H -Inputfunktion (Wien-Hohenpeißenberg) um den Faktor 0,94 erniedrigt.

Auch bei den ^2H - und ^{18}O -Gehalten wird die Inputfunktion durch Kontinental-, Höhen-, Breiten- und Mengeneffekt mitbestimmt (s. z.B. MOSER & RAUERT 1980).

b) Hydrologische Modelle:

Aus der "Input"-Funktion c_{in} eines Tracers kann über Modellvorstellungen mit stark vereinfachten Annahmen das Grundwasseralter berechnet werden. In den meisten Fällen ist allerdings keine eindeutige Altersangabe möglich, da eine Mischung von Wässern verschiedenen Alters vorliegt. Hier muß dann mit den Verweilzeiten des Wassers bei speziellen Altersverteilungen gerechnet werden. Allgemein ergibt sich dann die Tracerkonzentration-Zeitverteilung an der Probenentnahmestelle (Output), $c_{\text{out}}(t)$, für radioaktive Tracer zu (ERIKSSON 1970):

$$c_{\text{out}}(t) = \int_0^t c_{\text{in}}(t-t') g(t') e^{-\lambda(t-t')} dt' \quad (\text{A V. 1})$$

t = Probenentnahmezeitpunkt

t' = Verweilzeit des Tracers

$g(t')$ = Altersverteilung des Tracers

λ = Zerfallskonstante des radioaktiven Tracers

In der Hydrologie sind drei Modelle gebräuchlich:

1. Das Piston-Flow-Modell:

Es wird angenommen, daß weder Dispersion und Diffusion noch ein Austausch des Tracers stattfindet. Die Tracerkonzentration wird nur durch den radioaktiven Zerfall verringert. Entsprechend ist die Altersverteilung:

$$g(t') = \delta(t-t'), \quad (\text{A V. 2})$$

wobei

$\delta(t-t^*)$ = Deltafunktion, die für $t \neq t^*$ verschwindet und für $t=t^*$ unendlich wird, so daß $\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(t-t^*) dt = 1$ gilt und

λ = Zerfallskonstante ist.

Die Outputkonzentration wird demnach:

$$C_{out}(t) = c_{in}(t-t^*) e^{-\lambda t^*} \quad (A.V. 3)$$

2. Das Dispersionsmodell:

Es berücksichtigt neben dem radioaktiven Zerfall eine Veränderung der Tracerkonzentration im Grundwasserleiter durch Dispersion. Nach MALOSZEWSKI & ZUBER (1979) hat die Altersverteilung folgendes Aussehen:

$$g(t^*) = 1/t^* T^{-1/2} (4 t^* D/v_a x)^{-1/2} \exp(-T(1-t^*/T)^2 x^2 / (4 D t^*)) \quad (A.V. 4)$$

T = mittleres Wasseralter

v_a = Abstandsgeschwindigkeit

x = Entfernung Tracereingabe-Tracerentnahme

D = Dispersionskoeffizient

$\frac{D}{v_a}$ = Dispersivität

Der Parameter $D/v_a x$ liegt im allgemeinen zwischen 0,05 und 1,0 (MALOSZEWSKI & ZUBER 1979). Für kleine $D/v_a x$ -Werte ergibt dieses Modell ähnliche Werte wie das Piston-Flow-Modell. Dieses Modell ist oft nur schwer anwendbar, da bei gegebener Fließstrecke zwei Parameter, das mittlere Wasseralter T und die Dispersivität D/v_a die Output-Tracerkonzentration bestimmen.

3. Das Exponentialmodell:

Bei diesem Modell wird vorausgesetzt, daß das Grundwasserreservoir aus Niederschlägen verschiedener Jahrgänge besteht, deren Anteile sich mit zunehmender Verweilzeit t^* des Wassers im Grundwasserleiter exponentiell verringern. Die Altersverteilung $g(t^*)$ ergibt sich dann zu:

$$g(t^*) = 1/\tau \cdot e^{-t^*/\tau} \quad (\text{A V. 6})$$

wobei $\frac{1}{\tau} \cdot e^{-t^*/\tau}$ der relative Anteil des Wassers mit der Verweilzeit t^* ist. Bei konstanter Input-Tracerkonzentration berechnet sich die Output-Tracerkonzentration nach Gl. (A. V. 1) und (A V. 6) zu:

$$c_{\text{out}} = c_{\text{in}} \frac{1}{1 + \tau\lambda} \quad (\text{A V. 7})$$

Für eine sinusförmige Inputfunktion $c_{\text{in}}(t^*)$, wie sie z.B. im Jahresgang des ^2H - und ^{18}O -Gehalts im Niederschlagswasser auftritt, erhält man aus dem Exponentialmodell eine gedämpfte und phasenverschobene Outputfunktion (SIEGENTHALER 1971). Die mittlere Verweilzeit wird aus der Dämpfung f errechnet zu:

$$\tau = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{1}{f^2} - 1} \quad (\text{A V. 8})$$

$$\text{mit } f = \frac{\text{Amplitude der Output-Funktion}}{\text{Amplitude der Input-Funktion}}$$

Ein Vergleich der Output-Tracerkonzentration des Piston-Flow-Modells mit der des Exponentialmodells zeigt für mittlere Wasseralter τ , die kleiner sind als die mittlere Lebensdauer $\frac{1}{\lambda}$ des radioaktiven Isotops ($\lambda\tau < 1$) nur einen geringen Unterschied in

den beiden Modellen. Ist allerdings τ groß gegen $\frac{1}{\lambda}$ ($\lambda\tau > 1$) so resultiert aus dem Exponentialmodell ein deutlich höheres Wasseralter als aus dem Piston-Flow-Modell (OESCHGER & GUGELMANN 1974). In Abb. A V. 3 ist die Outputfunktion in Abhängigkeit vom mittleren Wasseralter und speziell für

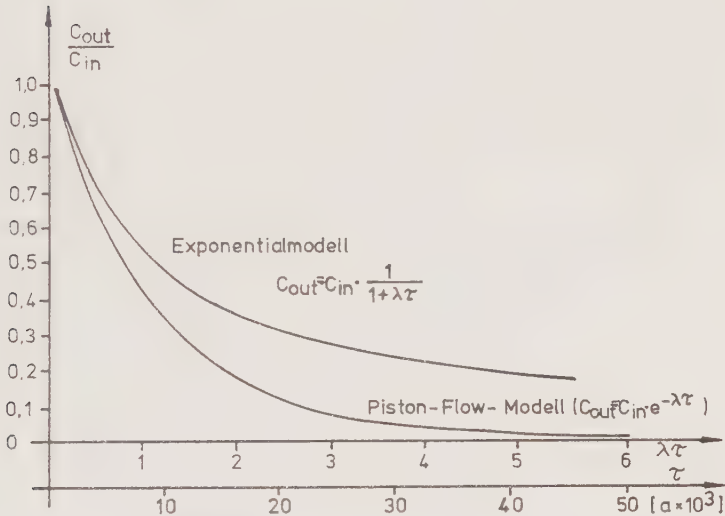


Abb. A V. 3:

Relative Outputtracerkonzentration c_{out}/c_{in} für radioaktive Isotope mit der Zerfallskonstanten als Funktion von $\lambda\tau$ (τ = mittleres Wasseralter bzw. mittlere Verweilzeit) nach dem Exponential- und Piston-Flow-Modell bei konstantem Input. Das zusätzlich angegebene mittlere Wasseralter bzw. mittlere Verweilzeit bezieht sich auf ^{14}C ($1/\lambda = 8266$ Jahre)

^{14}C von der mittleren Verweilzeit dargestellt.
Aus der mittleren Verweilzeit τ , kann das Volumen des Grundwasserreservoirs V und die Grundwasserneubildungsrate R berechnet werden:

$$\begin{aligned} V &= \tau \cdot Q && (\text{a} \cdot \text{m}^3 / \text{a}) && (\text{A V. 9}) \\ R &= H / \tau && (\text{mm/a}) && (\text{A V. 10}) \\ Q &= \text{Abflußrate} \\ H &= \text{Mächtigkeit des Grundwasserleiters.} \end{aligned}$$

Nach SALVAMOSER (1981) ist für ^3H als Tracer bis zu einer mittleren Verweilzeit von 5 Jahren nahezu kein Unterschied zwischen den Ergebnissen nach dem Exponential- und dem Dispersionsmodell (für Parameter D/v_a von 0,05-1,0). Das Piston-Flow-Modell liefert dagegen wegen der schwankenden ^3H -Input-Tracerkonzentration (Abb. A V. 1) relativ komplizierte Ergebnisse. Da sich das Exponentialmodell in vielen hydrologischen Anwendungen als realistisch erwiesen hat, wird in dieser Arbeit bei der Verwendung des ^3H -Gehalts zur Ermittlung des Grundwasseralters und zur unabhängigen Bestimmung des ^{14}C -Anfangsgehalts stets mit dem Exponentialmodell gerechnet.

In den Abb. A V. 4 und A V. 5 sind zwei verschiedene Parameterdarstellungen der Output-Tracerkonzentration, berechnet nach dem Exponentialmodell, einmal für ^3H und ^{14}C und zum anderen nur für ^3H , dargestellt. Die Zweideutigkeit der Bestimmung der mittleren Verweilzeit in einem bestimmten ^3H -Konzentrationsbereich der Wasserproben kann zur Zeit nicht mehr durch eine einjährige Meßreihe aufgehoben werden. Dies ist nur durch zusätzliche Messungen anderer Isotopengehalte z. B. eine ^{85}Kr -Messung im Grundwasser (SALVAMOSER 1981) möglich.

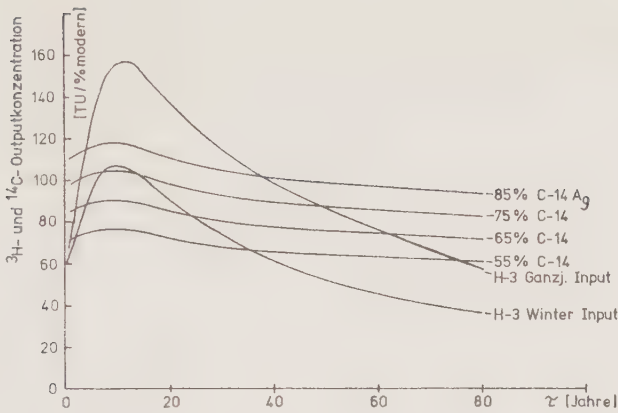


Abb. A V. 4:

Nach dem Exponentialmodell ermittelte ^3H - und ^{14}C -Outputkonzentration von Grundwässern verschiedener mittlerer Verweilzeiten (τ) und verschiedener ^{14}C -Anfangsgehalte für das Jahr 1979, berechnet aus den Werten der Abb. A V. 1 und Abb. 1.1. Outputfunktion für ^3H mit ganzjährigem und halbjährigem Input (entnommen aus SALVAMOSER 1981)

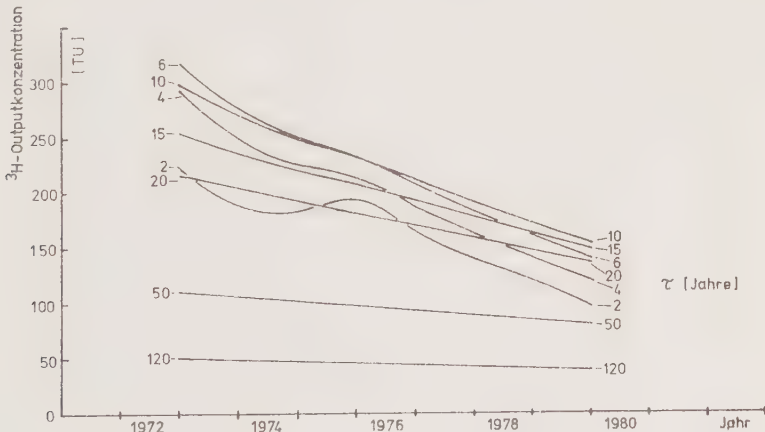


Abb. A V. 5:

Nach dem Exponentialmodell berechnete ^3H -Outputkonzentration von Grundwässern verschiedener mittlerer Verweilzeiten (τ) für eine ganzjährige Grundwasserneubildung, bezogen auf das Jahr 1979 (entnommen aus SALVAMOSER 1981)

Anhang VI Tabelle 1: $\delta^{13}\text{C}$ -Werte im CO_2 von Bodengas-
proben aus dem Gebiet des
Fränkischen Albvorlands.
Probenentnahmestelle s. Abb. 4.3

Entnahme- datum	Ort	Bepflanzung	Tiefe (m)	(CO_2) (%) ²	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)
27. 9.79	Q 22	Wald	1,0	-	-22,4
	Q 22/23	Wald	1,0	-	-21,8
	Q 23	Wald	1,0	-	-22,2
	Q 23	Wald	1,7	-	-21,2
13.10.79	Q 23	Wald	0,8	-	-20,5
14.11.79	Q 23	Wald	0,7	-	-17,5
	Q 22-24	Wald	1,0	-	-19,0
	Q 22-24	Wald	1,5	-	-21,8
	Br. F 6	Wald	1,0	-	-23,0
5. 3.80	Q 7	Wald	0,4	0,1	-20,1
	Q 14	Wiese	0,2	0,6	-23,4
	Q 17	Wiese	0,25	0,3	-23,3
	Q 17	Acker	0,25	0,1	-23,6
	Q 20	Acker	0,3	0,6	-25,0
	Q 21	Wiese	0,25	0,2	-22,2
	Q 23	Wald	0,4	0,15	-13,8
	Q 23	Wald	0,4	0,15	-13,8
3. 5.80	Q 17	Wiese	0,1	0,8	-23,8
	Q 17	Acker	0,2	0,7	-22,5
	Q 22	Wald	0,3	0,1	-11,5

Anhang VI Tabelle 2: $\delta^{13}\text{C}$ und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von Gesteinsproben aus dem Gebiet des Fränkischen Albvorlands
Probenentnahmestellen s. Abb. 4.3
(mit Ausnahme von Schwarzach-Gruppe Br. 2 und Bohrung Eichstätt 2)

$\bar{\delta}$ = gemittelte $\delta^{13}\text{C}_\text{G}$ -Werte

σ_{EE} = einfache experimentelle Standardabweichung des Einzelwerts

σ'_{EM} = experimentelle Standardabweichung des Mittelwerts (95% Vertrauensbereich)

Entnahmestelle:			$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$	(CaCO_3)	Z
Tiefe (m)	Geolog. Verhältnisse	Gestein	(‰)	(‰)	(Gew.-%o)	(s.Gl. 4.2)

Jura-Schwarzach-Thalbach Brunnen 3 (41)

6,9	Rät-Lias	Tonstein	- 4,8	-7,6	13,9	114
9,0	Rät-Lias	Tonstein	- 6,1	-8,5	18,1	111
62,0	Rät-Lias	Tonstein	- 4,4	-1,8	0,05	117
64,0	Rät-Lias	Tonstein	- 4,8	-2,6	0,05	116
66	Rät-Lias	Tonstein	- 3,5	-0,9	0,06	121
71	Rät-Lias	Tonstein	- 7,5	-3,3	0,3	110
80	Feuerlet.	Sdst.	- 9,4	-7,2	30,0	104
82	Feuerlet.	Ton sand.	- 6,7	-	3,4	-
83	Feuerlet.	Sdst.	- 5,8	0,2	1,9	116
84	Feuerlet.	Sdst.	- 5,5	-4,5	6,3	114
85	Feuerlet.	Sdst+Ton	-10,3	-9,1	3,9	102
89	Feuerlet.	Sdst+Ton	-10,5	-7,1	25	103
93	Feuerlet.	Sdst.	- 7,4	-9,1	19,8	108
111	Burgsdst.	Sdst.	- 6,4	-1,4	1,2	113
112	Burgsdst.	Sdst.	- 5,5	-0,9	1,1	116
121	Burgsdst.	Sdst.	- 4,2	-	0,1	-
122	Burgsdst.	Sdst.	- 6,4	-2,8	0,1	113
130	Burgsdst.	Sdst.	-11,8	-7,3	0,1	100
138	Burgsdst.	Ton	- 7,5	+6,6	0,1	115
142	Burgsdst.	Sdst.	- 3,0	-1,8	0,5	120
146	Burgsdst.	Sdst.	- 2,8	+5,6	0,1	124
151	Burgsdst.	Ton	- 9,0	-7,1	1,1	105

172	Burgsdst.	Sdst.	- 8,6	-6,0	9,5	107
177	Burgsdst.	Ton	- 6,4	-2,8	0,1	113
182	Burgsdst.	Sdst.	- 9,3	-8,7	2,0	104
183	Burgsdst.	Ton	- 8,6	-6,5	0,8	107
$\bar{\delta}$			- 6,8	-3,0		
1,96	σ_{EE}		$\pm 4,7$	$\pm 8,5$		
	σ_{EM}		$\pm 1,0$	$\pm 3,6$		

Jahrsdorf Brunnen 3 (37)

43- 49	Sdst+Ton	- 3,5	1,8	0,06	121
71- 77	Sdst+Ton	- 6,1	-6,7	0,01	112
97-103	Sdst+Ton	-10,0	-9,9	5,1	102
103-104	Sdst+Ton	-10,9	-9,4	5,3	100
110-114	Sdst-Ton	- 9,5	-7,1	1,8	104
117-119	Sdst-Ton	- 6,8	-5,8	0,9	110
126-130	Ton	- 8,8	-8,1	2,9	105
130-133	Ton	- 9,1	-8,6	6,3	104
$\bar{\delta}$		- 8,1	-6,7		
196 σ_{EE}		$\pm$ 4,8	$\pm$ 7,3		
σ_{EM}		$\pm$ 2,1	$\pm$ 3,1		

Mörsdorf Brunnen 2 (52):

64,5-72,0	Ton	- 6,3	-4,1	1,3	112
83,1-95,0	Sdst.	-12,3	-6,7	4,5	99
		- 7,3	-5,4		

Schwarzach-Gruppe Brunnen 2:

12- 18	- 9,3	-7,7	6,7	104
72- 78	- 8,3	-7,1	0,05	107
116-121	- 6,5	-8,9	1,2	110
$\bar{\delta}$	- 8,0	-7,9		
1,96 σ_{EE}	$\pm$ 2,8	$\pm$ 1,8		
σ_{FM}	$\pm$ 3,5	$\pm$ 2,3		

Bohrung Eichstätt 2:

393-402	Sdst.	- 7,0	- 9,8	145	108
393-402	Sdst.	- 7,4	- 9,5	84	107
393-402	Sdst.	- 5,5	-10,4	199	111
393-402	Sdst.	- 7,0	-10,2	103	108
$\bar{\delta}$		- 6,7	-10,0		
1,966 _{EE}		$\pm 1,6$	$\pm 0,8$		
σ_{EM}		$\pm 1,3$	$\pm 0,6$		

Feucht Brunnen 5 (12):

2,1-	5,5 Quartär	Sdst.	- 9,1	- 8,6	0,2	104
5,5-	9,0 Quartär	Sdst.	- 5,3	- 7,1	0,1	113
19,5-	30,7 Burgsds	Sdst+Ton	-13,9	-12,7	0,01	93
39,0-	41,5 Burgsds	Sdst+Ton	- 9,3	- 5,2	0,2	106
86	- 94,5 Blsds	Sdst.	-11,1	- 9,0	5,7	101
111,2-	117,3 Lebesch	Ton+Sdst	- 8,5	- 7,8	11,9	106
140	-143,2 Schisds	Sdst.	- 7,6	-11,7	0,4	106
143,2-	146 Schisds	Sdst+Ton	- 7,2	- 8,4	0,2	108
146	-146,5 Schisds	Sdst.	- 8,5	- 6,6	14,6	107
150,4-	151 Estsch	Schiefert	- 6,0	- 3,1	27,0	113
167	-168,5 BenkSdst	Ton	- 8,5	- 6,0	6,1	107
194,7-	200 BenkSdst	Sdst.	- 8,0	- 5,7	1,4	108
$\bar{\delta}$			- 8,6	- 7,7		
1,966 _{EE}			$\pm 1,4$	$\pm 5,3$		
σ_{EM}			$\pm 1,4$	$\pm 1,7$		

Proben aus oberflächennahen Aufschlüssen:

bei Q 2	Malm	Kalk	+ 0,9	- 4,3	760	127
bei Q 4	Malm	Kalk	+ 2,1	- 4,5	730	129
bei Q 14	Keuper	Kalk	+ 1,0	- 3,8	-	127
bei Q 20	Keuper	Kalk	+ 0,2	- 1,43	690	127
bei Q 23	Keuper	Sdst.	- 5,0	- 4,0	0,1	115
bei Q 24	Keuper	Sdst.	-14,6	-11,8	0,3	92

Kalktuff bei Q 7:

-11,1	- 8,5	400	100
-10,5	- 8,4	853	102
-10,2	- 8,6	710	102

Anhang VI Tabelle 3:

Hydrochemische Daten und Isotopengehalte von Quell- und Grundwasser aus dem Gebiet der Südlichen Frankenalb und des Albvorlands und die daraus berechneten ^{14}C -Anfangsgehalte, mittleren Verweilzeiten und Mischungsparameter.

Probenentnahmenstellen s. Abb. 4.3

Erläuterungen:

Angabe der Fehler:

- σ_{EE} : experimentelle Standardabweichung des Einzelwertes
 σ'_{EE} : experimentelle Standardabweichung des Einzelwertes mit 95% Streubereich
 σ_{EM} : experimentelle Standardabweichung des Mittelwertes
 σ'_{EM} : experimentelle Standardabweichung des Mittelwertes mit 95% Vertrauensbereich

Angabe des Fehlers meist $2\sigma_{EE}$, falls bei Nummern keine anderslautende Angabe ist.

- (1) Nummer der Probenentnahmestelle
(2) Probenentnahmeort
(2a) Quelltyp nach Abb. 4.2
(2b) Anzahl der entnommenen Proben an einer Quelle
(3) Labornummer
(4) Entnahmedatum
(5) Brunnentiefe (m)
(6) Geologische Formation der Brunnenendteufe
(7) Spezifische Absenkung (l/s/m)
(8) Hauptionen (mMol/l)
(9) Kat- und Anionensumme (mval/l)
(10) Temperatur ($^{\circ}\text{C}$)
(11) Redox-Potential (mVolt): $E_H = U(\text{gemessen}) + E(\text{Referenzspannung})$
(12) Negativer Logarithmus des Wasserstoffdrucks:

- $R_H = 2 \cdot E_H / U_N + 2 P_H (U_N = \text{Nernst-Spannung})$
- (13) Leitfähigkeit (mS/m)
- (14) Ionenstärke (mMol/l)
- (15) Total Organic Carbon (mg/l)
- (16) SiO_2 -Gehalt (mg/l)
- (17) Sauerstoffgehalt (mg/l)
- (18) Logarithmus des CO_2 -Partialdruckes (atm)
- (19) In Wasser gelöstes freies CO_2 (mMol/l)
- (20) HCO_3^- (mMol/l)
- (21) P_H - gemessen
- (22) P_H - berechnet (s. Anhang I)
- (23) Sättigungsindex für Dolomit, Calzit und Gips (s. Abschn. 2.24)
- (24) $\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$ (‰)
- (25) Tritium (Tl) mit σ'_{EE}
- (26) $\delta^{13}\text{C}$ (‰)
- (27) ^{14}C (% modern) mit σ'_{EE}
- (28) Berechnete $\delta^{13}\text{C}_G$ -Gesteinswerte, $\delta^{13}\text{C}_G$ nach Gl. (4.3) für $\delta^{13}\text{C}$ -Gas, $\delta^{13}\text{C}_g$, -21‰ bzw. -23‰
- (29) Berechnete $\delta^{13}\text{C}$ -Gaswerte, $\delta^{13}\text{C}_g$, aus Gl. (2.39) für offenes System
- (30) Ermittlung der mittleren Verweilzeit (MVZ) aus dem ^3H -Gehalt nach dem Exponentialmodell und Bestimmung von A_O mit gemessenem ^{14}C -Wert (s. Anhang V)
- (31) A_O nach dem einfachen Chemiemischungsmodell Gl. (1.4) Fehler: $2\sigma'_{EE}$ ($\Delta\text{HCO}_3^- = \pm 0,1$, $\Delta\text{CO}_2 = \pm 0,05$)
- (32) A_O nach dem Isotopenaustauschmodell Gl. (2.53) mit $\delta^{13}\text{C}_G = 1$ und -8‰ und $\delta^{13}\text{C}_g$ nach Spalte (23) Fehler: $2\sigma'_{EE}$ ($\Delta\delta^{13}\text{C} = \pm 0,3\%$, $\Delta\delta^{13}\text{C}_G = \pm 1\%$, $\Delta\delta^{13}\text{C}_g = \pm 1\%$, $\Delta\epsilon_{1/2} = \pm 0,1\%$, $\Delta\text{HCO}_3^- = \pm 0,1$, $\Delta\text{CO}_2 = \pm 0,05$)
- (33) A_O nach dem ^{13}C -Isotopenmischungsmodell Gl. (1.6) $\delta^{13}\text{C}_G = 1$ oder -8‰ und $\delta^{13}\text{C}_g$ nach Spalte (23)
- (34) A_O nach dem Fontes-Garnier-Modell nach Gl. (2.52)
- (35) A_O nach dem Mook-Modell nach Gl. (2.44)

- (36) Prozentuale Zumischung von rezentem Wasser ermittelt aus der ^3H -Messung.
 (Rezente Komponente: ($^3\text{H} = 150 \pm 50$ TU;
 rezente Zumischung = $\frac{^3\text{H}}{150} \cdot 100\%$)
 E: Annahme: Exponentialmodell ist gültig
- (37) ^{14}C -Modellalter mit $A_o = 85 \pm 10\%$ modern
- (38) ^{14}C -Modellalter mit A_o aus dem einfachen Chemiemischungsmodell Spalte (31);
 $A_o (^3\text{H-korrigiert}) = (1 + \frac{^3\text{H}}{150} \frac{140}{100}) A_o$
 (Annahme: $A_g = 140 \pm 5\%$ modern ($^3\text{H} = 150 \pm 50$ TU für junge Wasserkomponente)
- (39) ^{14}C -Modellalter mit A_o aus dem Isotopenaustauschmodell (Spalte (32)) mit $\delta^{13}\text{C}_g =$
 -21 oder -23% (Spalte (28)) und $\delta^{13}\text{C}_g =$
 $+1$ bzw. -8%

Nr.	Brunnenort	Lab.-Nr.	Datum	Ti.g.F.	s.A.	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	SO ₂ ²⁻	NO ₃ ⁻	Σ ⁺	Σ ⁻	
1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)						(9)		
2	Allersberg 1	9291	10/79	100	kl	0,9	0,40	0,18	0,06	0,08	0,01	0,07	0,04	1,30	1,19
2a	Allersberg 1	10140													
4	Allersberg 2	10139	3/80	100	kl	0,9	0,38	0,14	0,04	0,07	0,02	0,05	0,03	1,15	1,12
5	Allersberg 3	9291	10/79	100	kl	1,2	0,37	0,14	0,05	0,08	0,01	0,03	0,03	1,16	1,22
5a	Allersberg 3	10141	3/80												
6	Beilngries B. Schattenhofer	10604	5/80	20			3,66	0,35	0,83	0,06	1,20	0,77	0,32	8,92	8,71
7	Beilngries B. Prinstner	10603	5/80	88	kb	1,0	1,90	0,62	0,61	0,07	0,02	0,04	n.n.	5,70	6,07
8	Berching 1	10608	5/80	88	kol	0,6	2,91	0,88	0,09	0,09	0,02	0,40	n.n.	7,76	7,54
9	Berching 2	10609	5/80	222	kms	1,5	2,28	0,82	0,29	0,07	0,02	0,73	n.n.	6,58	6,79
10	Feucht 1a.W.W	9767	12/79	44											
11	Feucht 2a.W.W	9766	12/79	60	kl	1,3	0,46	0,19	0,67	0,11	0,98	0,10	0,07	2,08	1,76
12	Feucht 5 nW.W	9765	12/79	204	kl	0,6	0,31	0,14	0,02	0,07	0,04	n.n.	0,02	0,97	0,66
12a	Feucht 5 nW.W	11139	9/80												
85	Feucht 7 nW.W	11138	9/80	225	kl		0,48	0,16	0,09	0,07	0,02	0,14		1,45	1,00
13	Freystadt 2	8824	5/79	150	kl	1,3	1,56	0,52	0,20	0,31	0,01	0,03	n.n.	4,67	4,50
14	Freystadt 3	8825	5/79	164	kl	1,4	1,56	0,52	0,14	0,30	0,06	0,23	0,02	4,57	4,41
21	Greding 1	8828	5/79	110	kb	0,2	2,74	1,05	0,60	0,38	0,02	1,26	0,02	8,54	8,42
21a	Greding 1	11136	9/80				2,77	1,03	0,71		0,01	1,65		8,50	9,21
22	Greding 2	8829	5/79	145	kb	0,9	2,07	0,53	0,31	0,52	0,02	0,62	n.n.	6,03	5,97
22a	Greding 2	11137	9/80				1,80	0,84	0,28	0,56	0,01	0,82		6,13	6,36
23	Heideck 1	8835	5/79	26	q	1,3	0,88	0,20	0,15	0,08	0,63	0,76	0,41	2,40	2,40
23a	Heideck 1	9810	12/79				0,98	0,21	0,32	0,12	0,59	0,45	0,44	2,83	2,72
25	Heideck 2	8836	5/79	42	kl	0,7	1,23	0,23	0,11	0,10	0,60	0,49	1,04	3,13	3,16
25a	Heideck 1	9811	12/79				1,09	0,25	0,22	0,15	0,60	0,55	0,94	3,06	3,09
27	Hilpoltst. 4	8830	5/79	152	kl	0,3	1,13	0,43	0,11	1,16	0,06	0,17	0,19	3,35	2,80
27a	Hilpoltst. 4	10606	5/80				1,32	0,50	0,09	0,08	0,02	0,17	0,13		
29	Hilpoltst. 5	8831	5/79	172	kl	0,7	0,86	0,28	0,12	0,19	0,09	0,10	0,25	2,58	2,47
29a	Hilpoltst. 5	10605	5/80				0,50	0,23	0,10	0,07	0,20	0,05	0,60	1,62	1,65
31	Hilpoltst. 7	8832	5/79	180	kl	0,8	0,99	0,34	0,10	0,12	0,01	0,10	n.n.	2,89	2,95
31a	Hilpoltst. 7	10607	5/80												
33	Jahrsdorf 1	8833	5/79	139	kms	0,4	1,93	0,37	0,17	0,17	0,24	0,05	n.n.	4,94	3,80
33a	Jahrsdorf 1	10610	5/80												
35	Jahrsdorf 2	8834	5/79	152	kl	0,7	1,97	1,77	0,09	0,24	0,01	0,11	0,02	4,61	4,48
35a	Jahrsdorf 2	10611	5/80												
37	Jahrsdorf 3	8919	5/79	166	kl	1,0	1,30	0,20	0,20	0,16	0,46	0,21	0,44	3,36	3,41
37a	Jahrsdorf 3	10612	5/80												
39	Jura-Schwarzach-Thala.1	9807	12/79	172		1,1	2,17	0,88	0,28	0,56	0,11	0,81	n.n.	6,94	6,99
39a	Jura-Schwarzach-Thala.1	10631	5/80				2,26	0,90	0,27	0,28	0,02	0,67	n.n.	6,87	6,61
41	Jura-Schwarzach-Thala.3	9808	12/79	184		1,4	2,00	1,05	0,23	0,48	0,04	0,80	n.n.	6,82	6,59
41a	Jura-Schwarzach-Thal.3	10630	5/80				2,18	0,83	0,25	0,25	0,02	0,60	n.n.	6,52	6,20
43	Laibstadt 1	8837	5/79	146	kl	1,3	0,88	0,30	0,06	0,13	0,02	0,15	n.n.	2,56	2,54
43a	Laibstadt 1	10614	5/80												
45	Laibstadt 2	8838	5/79	171	kl	0,4	1,03	0,33	0,07	0,14	0,03	0,19	n.n.	2,94	2,78
45a	Laibstadt 2	10613	5/80												
47	Liebenstadt	8827	5/79	100	kl	0,2	0,47	0,09	0,08	0,10	0,04	0,07	0,25	1,29	1,18

Nr.	T	E _H	R _H	Leitf.	Ion- st.	TOC	SiO ₂	Cl ₂	log. P _{CO₂}	CO _{2aq}	HCO ₃ ⁻	P _H gem.	P _H HCO ₃ ⁻ CO ₂	P _H HCO ₃ ⁻ CO ₂	P _H H ₂ CO ₃ [*] ΣCO ₂	SI Dol. Cal. Gips
(1)	(10)	(11)	(12)	(13)	(14)	(15)	(16)	(17)	(18)	(19)	(20)	(21)	(22)			(23)
2	10,0	404	27	12,3	1,9		10,6	4,0	-1,83	0,83	1,00	6,50	-	6,53	-	-4,6 -2,2 -2,9
2 a																
4	9,8	389	27	42,4	1,7	0,2	6,8	2,6	-1,76	0,93	0,97	6,75	6,46	6,47	6,47	-4,9 -2,3 -3,0
5	10,0	334	25	10,6	1,7	5,0	14,8	5,0	-1,76	0,03	1,11	6,45	-	6,52	-	-4,6 -2,2 -3,2
5 a																
6	10,6	494	32	74,4	13,6	-	-	n.n	-1,77	0,89	5,65	7,09	7,21	7,19	7,18	-0,7 -0,1 -1,4
7	14,0	-	-	51,5	8,8	-	-	n.n	-1,88	0,62	5,15	7,3	7,31	7,31	7,32	-0,4 -0,0 -1,5
8	11,8	79	17	65,1	11,8	-	-	2,0	-1,53	1,50	6,70	7,10	7,05	7,17	7,19	-0,5 -0,1 -1,4
9	17,4	66	17	58,9	10,5	-	-	n.n	-1,73	0,79	5,30	7,15	7,18	7,14	7,13	-0,3 -0,0 -1,3
10																
11	8,5	-	-	23,0	2,7	6,1	8,0	2,6	-1,68	1,18	0,50	5,58	6,09	6,04	5,89	-6,1 -3,0 -2,7
12	9,2	-	-	9,7	1,3	2,0	10,3	3,4	-2,09	0,45	0,60	6,50	-	6,58	-	-5,2 -2,5 -4,8
12a																
85		394	27	11,8	2,0	-	-	2,8	-1,75	0,98	0,65	6,30	6,27	-	-	-5,5 -2,6 -2,5
13	11,2	264	23	52,2	6,0	0,2	-	0,3	-1,64	1,19	3,90	6,86	-	6,93	-	-1,6 -0,2 -1,8
14	11,6	256	23	40,8	6,8	0,2	-	0,0	-1,64	1,18	3,88	6,84	-	6,93	-	-1,6 -0,7 -1,9
21	17,1	255	23	73,1	13,5	0,4	-	0,7	-1,59	1,11	5,85	7,15	-	7,08	-	-0,3 -0,1 -1,0
21a	17,6	256	23	72,2	14,3	-	-	0,7	-1,68	0,87	5,90	7,12	7,18	-	-	-0,1 -0,0 -1,2
22	18,6	256	23	50,1	9,2	0,2	-	n.n	-1,80	0,65	4,70	7,18	-	7,21	-	-0,5 -0,1 -1,4
22a	18,0	-	-	49,7	9,7	-	-	n.n	-1,86	0,57	4,70	7,18	7,27	-	-	-0,3 -0,1 -1,6
23	10,2	364	25	25,2	3,7	0,8	-	2,5	-1,72	1,01	0,85	6,10	-	6,36	-	-4,7 -2,1 -2,0
23a	9,0	383	26	26,9	4,4	3,6	7,7	3,5	-1,61	1,35	0,80	6,18	6,22	6,23	6,26	-5,1 -2,3 -1,7
25	9,5	332	24	33,6	5,1	0,9	-	2,6	-1,73	1,01	0,52	5,98	-	6,15	-	-5,5 -2,5 -1,6
25a	8,8	324	24	30,1	5,0	4,6	5,7	4,2	-1,70	1,10	0,45	6,00	6,06	6,07	6,09	-5,8 -2,7 -1,6
27	10,5	383	27	30,7	4,8	0,4	-	6,9	-1,68	1,10	2,20	6,72	-	6,74	-	-2,8 -1,3 -2,1
27a	10,4	384	27	34,4	5,7	-	-	6,0	-1,80	0,85	3,15	6,90	-	7,0	-	-1,8 -0,8 -2,1
29	10,3	314	25	23,5	3,8	0,6	-	3,1	-2,14	0,38	1,93	6,97	-	7,13	-	-2,3 -1,0 -2,8
29a	9,8	654	36	18,3	2,4	-	-	9,5	-2,06	0,47	0,75	6,55	-	6,65	-	-4,4 -2,1 -2,9
31	10,4	157	20	26,1	4,4	0,2	-	0,01	-2,29	0,27	2,75	7,28	-	7,44	-	-1,3 -0,5 -2,4
31a																
33	11,4	299	24	44,0	6,7	0,6	-	1,7	-1,70	1,02	3,35	6,83	-	6,93	-	-1,8 -0,7 -2,4
33a																
35	11,7	304	24	38,5	7,0	0,1	-	0,03	-1,59	1,31	3,85	6,77	-	6,88	-	-2,1 -0,6 -1,7
35a																
37	12,0	344	25	59,6	5,1	0,5	-	1,7	-1,59	1,31	2,10	6,52	-	6,62	-	-3,2 -1,3 -2,0
37a																
39	18,0	96	17	155	10,8	-	-	n.n	-1,60	1,05	5,25	7,03	7,05	7,08	7,08	-0,5 -0,2 -1,2
39a	18,0	-	-	159,2	10,6	-	-	n.n	-1,60	1,05	5,25	7,09	7,05	7,08	7,08	-0,5 -0,2 -1,3
41	18,0	56	16	355	10,6	1,4	9,6	n.n	-1,65	0,93	4,95	7,00	7,08	7,02	7,01	-0,5 -0,2 -1,3
41a	17,0	-	-	360	10,0	-	-	n.n	-1,65	0,98	5,00	7,00	7,07	7,04	7,04	-0,6 -0,2 -1,4
43	10,4	359	26	23,6	3,9	0,4	-	4,4	-1,77	0,90	2,15	6,75	-	6,81	-	-2,9 -1,3 -2,3
43a																
45	12,4	390	27	25,9	4,4	0,4	-	2,9	-1,73	0,94	2,30	6,64	-	6,81	-	-2,6 -1,2 -2,1
47	11,2	392	26	12,6	1,9	0,4	-	4,2	-1,78	0,86	0,75	6,18	-	6,37	-	-5,3 -2,4 -2,8
	11,0	369	26	12,0	2,3	2,9	9,8	5,4	-1,76	0,91	0,70	6,23	6,32	6,36	6,40	-5,3 -2,4 -2,3
	379	26	15,3	-	-	-	-	5,6	-1,73	0,97	0,63	6,25	-	-	-	-5,7 -2,6 -2,7

Nr	$\delta^{11}\text{B}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	^3H (TU)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	^{14}C (‰ mod)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$		Exp. Model 11	Chem.	Austausch	$\delta^{13}\text{C}$ +10-8	$\delta^{13}\text{C}$ +10-8	Fontana Gargier +10-8	Mook +10-8					
						δ_{org}	δ_{org}												
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)	(13)	(14)	(15)					
2			22,8±1,7	-19,7	80,0±3,1	-23	-8	-24,5	100-200	75±5	73±3	86±10	73±16	86	78	98	94	140	73
2a			20,5±1,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4	-9,6		1,3±0,7	-20,4	73,4±1,2	-21	-9	-24,8	±500	70±5	75±3	90±10	80±17	82	83	100	100	150	66
5			0,5±0,4	-20,0	75,8±3,0	-23	-8	-24,7	±1000	75±5	73±3	88	76	88	80	97	90	146	68
5a			0,6±0,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6	-70,7	-10,0	82 ±5	-15,3	96,1±3,2	-23	-4	-23,4	50±70	75 ±5	57±3	66±9	43±8	68	49	77	37	110	83
7	-75,4	-10,9	0,7±0,1	-11,7	2,7±0,8	-21	+3	-19,7	-	-	55±3	55±5	19±7	57	28	57	-	49	121
8	-72,1	-9,9	10,7±0,8	-11,1	42,1±1,9	-21	+5	-18,6	-	-	59±3	51±5	9±9	55	24	53	-	-	135
9	-73,7	-10,4	0,8±0,0	-12,8	9,2±0,8	-21	-1	-20,2	-	-	56±3	60±6	28±7	63	37	66	-	79	113
10			15,9±1,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
11	-	-9,4	77 ±5	-21,8	92,6±5,6	-23	-9	-24,1	50±70	67 ±5	85±3	95±20	88±40	96	93	110	127	132	81
12	-	-	0,6±0,4	-20,2	64,8±2,7	-23	-9	-25,0	-	-	72±3	88±13	78±24	87	80	109	123	156	65
12a	-9,5		1,0±0,6	-19,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
13	-9,4	20 ±2	-21,5	83,5±3,6	-23	-11	-24,7	±150	80	80±4	94±9	88±15	94	90	-	138	-	70	-
13	-9,8	0,1±0,5	-14,9	77,8±1,7	-21	-4	-21,1	-	-	62±3	71±6	45±8	73	54	83	39	-	85	-
14	-9,5	0,3±0,4	-15,0	40,4±1,0	-21	-4	-22,0	-	-	62±3	71±6	44±8	73	54	83	38	-	86	-
21	-	-	2,1±0,4	-10,7	3,5±0,5	-21	15	-17,9	-	-	58±3	50±5	6±10	53	21	51	-	9	154
21a-80,5	-11,1		2,1±0,5	-11,2	2,4±1,4	-21	+3	-18,7	-	-	56±3	52±5	13±8	55	25	51	-	33	142
22	-72,5	-10,1	0,7±0,2	-13,1	12,2±0,8	-21	-2	-20,6	-	-	56±3	62±6	31±7	64	40	70	7	89	108
22a	-10,2	0,8±0,3	-13,5	11,6±1,0	-21	-3	-21,1	-	-	55±3	64±6	35±7	66	42	72	11	104	97	-
23	-10,0	64 ±1	-18,0	96,7±3,7	-23	0	-23,3	60±80	75 ±5	77±3	78±12	-	81	-	85	-	82	-	-
23a	-9,8	63 ±5	-18,3	96,4±3,8	-23	12	-21,2	60±80	75 ±5	81±3	78±11	-	80	-	82	-	84	-	-
25	-70,9	-10,2	95 ±6	-18,3	102 ±4	-21	0	-20,8	30±50	75 ±5	63±4	71	-	80	-	78	-	19	-
25a	-9,9	91 ±6	-19,2	108 ±8	-23	12	-21,6	30±50	75 ±5	86±4	80±16	-	88	-	85	-	58	-	-
27	-9,9	6 ±0,7	-17,1	78,1±3,2	-23	-1	-23,2	-	-	67±3	74±6	5±10	76	61	88	66	105	97	-
27a-08,0	-9,7	5,3±0,8	-16,2	71,5±2,2	-23	-4	-23,5	-	-	61±3	70±6	48±7	72	55	81	48	113	91	-
29	-10,0	40 ±3	-15,3	46,2±2,2	-21	-1	-23,1	-	-	58±3	66±8	42±8	68	49	76	36	103	98	-
29a-71,0	-10,1	60 ±4	-18,1	61,0±1,5	-23	-3	-23,2	-	-	69±3	76±12	55±16	78	65	83	55	105	97	-
31	-9,8	0,1±0,6	-15,8	37,2±1,7	-21	-8	-24,5	-	-	54±3	75±7	56±9	77	61	94	75	-	52	-
21a-60,2	-9,0	0,15±0,07	-16,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
33	-9,5	22 ±2	-15,4	61,5±2,5	-23	-2	-22,4	±150	80	62±3	66±6	40±7	68	50	82	51	85	112	-
33a-68,1	-9,3	25,6±1,8	-16,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
35	-68,6	-9,7	0,8±0,5	-14,4	34,2±1,9	-21	-2	-21,4	-	-	63±3	69±6	40±8	71	51	79	24	-	94
35a-71,8	-9,6	0,6±0,4	-14,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
37	-	41 ±3	-16,5	72,2±2,9	-23	0	-21,4	±100	67	69±3	70±7	36±9	73	54	75	19	72	120	-
37a-70,1	-9,5	75 ±5	-18,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
39	-71,5	-9,8	0,1±0,5	-18,0	18,0±0,8	-21	0	-19,8	-	-	58±3	80±5	25±7	83	37	65	-	66	122
39a-71,0	-10,0	0,20	-13,4	-	-	-21	-1	-20,4	-	-	58±3	81±0	31±7	85	42	72	11	85	110
41	-9,1	0,2±0,5	-13,4	26,1±1,1	-21	-1	-20,4	-	-	58±3	81±6	31±7	65	41	71	9	84	110	-
41a-68,0	-9,66	-	-13,6	-	-	-21	-2	-20,8	-	-	58±3	84±6	33±7	66	43	74	16	93	104
43	-68,4	-9,9	0,7±0,5	-16,9	63,7±3,6	-21	-7	-23,3	±1000	64	65±3	81±8	62±11	81	69	95	110	-	88
43a-71,0	-9,8	0,1±0,5	-17,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
45	-69,0	-10,0	1,4±0,5	-16,6	68,2±2,7	-21	-7	-22,9	±800	66	65±3	80±7	59±14	80	66	94	77	-	72
45a-72,4	-9,8	0,2±0,4	-17,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
47	-10,1	3,3±0,5	-18,3	-	-	-23	+1	-22,1	-	-	77±3	76±9	52±14	80	68	85	60	75	119
47a	-9,8	3,1±0,6	-19,4	78,0±2,7	-23	-2	-22,8	±100	79	78±3	82±10	63±16	85	76	90	73	95	101	-
47b	-	3,0±0,5	-19,5	77,6±3,3	-23	-1	-22,6	±300	79	80±3	83±6	63±10	86	77	95	87	90	108	-
49	-	0,3±0,6	-17,0	66,8±2,3	-21	-8	-21,2	-	-	61±3	81±8	63±11	81	69	95	83	-	83	-
50	-	0,1±0,4	-16,7	51,7±0,4	-21	-8	-21,4	-	-	61±3	79±7	60±9	80	66	96	84	-	82	-
51	-9,3	2,8±0,6	-18,7	71,8±2,5	-21	-6	-21,8	±100	72	70±3	81±7	64±11	82	71	92	78	-	83	-
52	-	0,1±0,4	-17,5	-	-	-21	-9	-23,5	-	-	61±3	84±8	88±12	84	73	99	86	-	81
52b	-9,4	0,2±0,5	-17,7	66,2±2,2	-21	-9	-23,7	-	-	66±3	86±8	71±13	88	75	100	98	-	60	-
55	-	0,1±0,6	-21,0	77,7	-	-23	-11	-24,8	±1000	78	81±3	93±10	85±19	92	87	104	111	-	64
56	-	70 ±5	-3,1	102 ±1	-21	-1	-21,1	60±80	80	94±3	94±89	91±22	103±16	108	123	101	99	-	-
57	-70,1	-9,6	2,1±1,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
58	-68,4	-9,2	3,4±0,5	-22	78,1±1,4	-	-	-27,0	±100	77	69±3	-	-	-	-	-	-	-	-
59	-70,2	-9,8	3,8±0,9	-15,8	31,2±1,6	-23	-6	-24,7	-	-	54±3	68±7	48±8	70	52	87	61	-	88
60	-72,0	-9,7	6,6±1,0	-13,6	22,9±1,0	-21	-4	-22,4	-	-	54±3	64±7	38±7	67	43	81	28	-	81
61	-69,5	-9,6	32 ±2,2	-15,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
62	-70,4	-9,5	42 ±3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
63	-70,6	-9,9	1,8±1,5	-12,2	11,2±0,9	-21	-1	-20,9	-	-	53±3	57±6	26±6	60	32	65	-	95	101
64	-9,3	3,4±0,6	-15,7	80,7±3,1	-23	-2	-22,7	±100	81	62±3	67±6	43±7	69	52	76	19	92	106	-

65	-	9,6	0,2±0,04	-12,4	26,6±1,3	-21	13	-19,2	-	-	61±1	57±5	18±9	61	14	61	-	14	-
65a	-	9,5	-	-12,6	26,3±1,3	-21	11	-20,2	-	-	59±1	58±5	24±7	62	16	62	-	62	-
65b	-	-	0,1±0,03	-12,6	26,7±1,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
65c	-	-	1,0±0,1	-12,8	25,8±1,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
65d	-	-	-	-12,7	25,2±1,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
65e	-	-	0,7±0,04	-12,5	25,5±1,2	-21	13	10,4	-	-	61±1	59±5	19±9	61	16	64	-	16	-
65f	-	-	0,3±0,03	-12,6	26,3±1,2	-21	11	-10,6	-	-	60±1	59±5	21±8	62	16	60	-	16	-
65g	-	-	-	-12,7	22,6±1,1	-21	12	-10,7	-	-	61±3	59±5	22±8	62	16	57	-	50	-
73	-	0,8	85 ±10	-18,8	86,1±3,0	-21	-7	-24,1	-	40±20	60±1	82±8	66±14	83	72	90	70	-	76
74	-	0,5	3,9±0,7	-15,9	39,8±1,9	-21	5	-21,2	-	-	57±1	68±8	47±9	70	52	81	46	-	79
76	-	0,3	8,4±0,8	-18,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
75	-	0,5	27,1±1,9	-17,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
77	67,9	-	0,3	4,0±0,6	-14,1	11,6±1,2	-23	-4	-21,6	-	51±1	61±6	10±6	70	49	86	44	-	63
78	-	0,4	-	-	65,8±2,6	-	-	-	-	-	67±3	-	-	-	-	-	-	-	-
79	-	0,6	0,4±0,4	-16,6	64,9±2,5	-21	8	-23,9 ±003	-	65	60±1	80±7	62±10	80	66	97	88	-	58
80	-	0,6	14,6±1,1	-16,3	-	-	6	-24,1	-	-	58±3	71±8	50±9	72	45	72	55	-	79
15	-	-	0,2±0,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
15a-66,9	-	9,4	0,5±0,4	-16,6	20,3±1,4	-21	-10	-25,5	-	-	54±3	78±8	62±10	80	66	102	104	-	18
16	-20,2	-	9,5	3,8±0,6	-16,5	30,4±1,4	-21	-8	-24,3	-	55±3	74±8	55±11	76	59	95	80	-	55
F3	-	-	-	10,5±0,9	-17,1	-	-21	-9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
F4	-	-	-	8,7±0,9	16,6	-	-21	-10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
17	-	-	-	35,8±2,6	18,2	52,2±2,2	-23	8	-25,1	-	61±4	80±11	64±15	80	68	110	98	-	60
F6	-	-	-	37,4±2,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
F7	-	-	-	21 ±1,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
F8	-	-	-	0,9±0,4	-19,7	-	-21	-10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
F9	-	-	-	0,3±0,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
F10	-	-	-	1,0±0,5	-21,3	-	-21	-11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
F11	-	-	-	45,3±3,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
18	-	9,5	27,1±2,0	-18,7	49,6±2,0	-23	-8	-25,1	-	-	65±4	82±10	67±15	82	71	98	93	-	61
F13	-	-	-	2,0±0,4	-17,3	-	-	-21 ±11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
19	-	-	-	14,2±1,1	-16,6	34,5±1,4	-23	-6	-25,1	-	53±1	71±10	53±12	73	57	86	62	-	57
20	-	-	-	18,2±1,4	17,1	43,0±1,8	-23	8	-25,1	-	59±3	75±11	56±14	77	62	-	177	-	60
F16	-	-	-	47,2±3,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
F17	-	-	-	12,1±1,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
F18	-	-	-	24,0 ±1,7	-17,2	-	-21	-8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
F19	-	-	-	5,8±0,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
F20	-	-	-	24,7±1,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Mischw. $\left(\begin{array}{l} \text{\% jung} \\ \text{Anteil} \\ \text{aus } ^3\text{H} \end{array} \right)$ $\left(\begin{array}{l} A_0 = 85 \pm 10 \\ \% \text{ mod. } \end{array} \right)$ $\left(\begin{array}{l} \text{Alter (a) x } 10^3 \\ \text{(Chemie)} \\ A_0 \text{ (H-Kor.)} \end{array} \right)$ $\left(\begin{array}{l} \text{(Austausch)} \\ d_G = +1\% \end{array} \right)$ $d_G = -21\% - 23\%$
 $d_G = -8\%$

	(36)	(37)	(38)	(39)
1	E	1,0 $\pm$ 1,0	0,0 $\pm$ 0,3	1,1 $\pm$ 1,0
2a				
3	E	1,2 $\pm$ 1,0	0,2 $\pm$ 0,5	1,7 $\pm$ 1,0
4	E	1,0 $\pm$ 1,0	0,0 $\pm$ 0,2	0,7 $\pm$ 1,8
5a	1			0,0 $\pm$ 1,6
6	E	0,6 $\pm$ 1,0	0	0
7	1	28,5 $\pm$ 2,6	25,0 $\pm$ 2,5	24,9 $\pm$ 2,6
8	9 $\pm$ 3	5,8 $\pm$ 1,0	2,8 $\pm$ 0,6	1,6 $\pm$ 0,8
9	1	18,4 $\pm$ 1,2	15,0 $\pm$ 0,8	15,5 $\pm$ 1,1
10	-			9,0 $\pm$ 2,1
11	E	0,8 $\pm$ 1,1	0,8 $\pm$ 0,8	1,7 $\pm$ 1,5
12	1	2,2 $\pm$ 1,0	0,8 $\pm$ 0,5	1,1 $\pm$ 3,3
12a	1			1,3 $\pm$ 2,7
13	E	0,6 $\pm$ 1,0	0,2 $\pm$ 0,5	1,5 $\pm$ 0,9
13a	1	6,7 $\pm$ 1,0	4,0 $\pm$ 0,5	5,3 $\pm$ 0,8
14	1	6,2 $\pm$ 1,0	3,5 $\pm$ 0,5	4,7 $\pm$ 0,8
21	1,4 $\pm$ 0,5	26,5 $\pm$ 1,6	23,3 $\pm$ 1,4	22,0 $\pm$ 1,5
21a	1,4 $\pm$ 0,5	32,7 $\pm$ 13,7	29,3 $\pm$ 13,5	28,7 $\pm$ 13,6
22	1	16,1 $\pm$ 1,1	12,7 $\pm$ 0,7	13,5 $\pm$ 0,9
22a	1	16,4 $\pm$ 1,2	12,9 $\pm$ 0,8	14,1 $\pm$ 1,0
23	E	0,2 $\pm$ 1,0	0,0 $\pm$ 0,1	0,5 $\pm$ 1,2
23a	E	0,3 $\pm$ 1,0	0,0 $\pm$ 0,5	0,0 $\pm$ 0,3
25	E	0,4 $\pm$ 1,0	0,2 $\pm$ 0,8	0,0 $\pm$ 0,5
25a	E	0 $\pm$ 1,0	0,0 $\pm$ 0,8	0,0 $\pm$ 0,7
27	4 $\pm$ 1	0,8 $\pm$ 1,0	0	0,0 $\pm$ 0,4
27a	4 $\pm$ 1	1,5 $\pm$ 1,0	0	0,0 $\pm$ 1,0
29	27 $\pm$ 9	5,9 $\pm$ 1,0	2,8 $\pm$ 0,6	3,8 $\pm$ 0,9
29a	40 $\pm$ 14	3,9 $\pm$ 1,0	2,2 $\pm$ 0,6	2,9 $\pm$ 1,2
31	1	6,8 $\pm$ 1,0	3,1 $\pm$ 0,6	5,7 $\pm$ 0,9
31a	1			3,4 $\pm$ 1,3
33	(E)	2,8 $\pm$ 1,0	0,2 $\pm$ 0,5	1,6 $\pm$ 0,8
33a				0
35	1	7,5 $\pm$ 1,1	5,0 $\pm$ 0,5	5,8 $\pm$ 0,8
35a	1			1,3 $\pm$ 1,6
37	(E)	2,2 $\pm$ 1,0	0,5 $\pm$ 0,5	0,6 $\pm$ 0,8
37a				0
39	1	12,8 $\pm$ 1,0	9,7 $\pm$ 0,6	9,9 $\pm$ 0,8
39a	1			2,7 $\pm$ 2,4
41	1	9,8 $\pm$ 1,0	6,6 $\pm$ 0,6	7,2 $\pm$ 0,8
41a	1			1,3 $\pm$ 1,9
43	(E)	2,4 $\pm$ 1,0	0,2 $\pm$ 0,5	1,1 $\pm$ 0,8
43a				0
45	(E)	2,1 $\pm$ 1,0	0,0 $\pm$ 0,3	0,7 $\pm$ 0,8
45a				0
47	-			
47a	E	0,6 $\pm$ 1,0	0,0 $\pm$ 0,4	0,4 $\pm$ 1,0
47b	E	0,8 $\pm$ 1,0	0,4 $\pm$ 0,5	0,6 $\pm$ 0,7

49	1	$3, 3 \pm 1, 0$	$0, 9 \pm 0, 5$	$3, 0 \pm 0, 8$	$0, 9 \pm 1, 5$
50	1	$4, 1 \pm 1, 0$	$1, 4 \pm 0, 4$	$3, 5 \pm 0, 8$	$1, 3 \pm 0, 9$
51	E	$1, 4 \pm 1, 0$	$0, 0 \pm 0, 3$	$2, 0 \pm 0, 9$	$1, 3 \pm 1, 2$
52	1	$3, 2 \pm 1, 0$	$1, 0 \pm 0, 4$	$3, 1 \pm 0, 8$	$1, 0 \pm 1, 7$
52a	1	$3, 1 \pm 1, 0$	$1, 0 \pm 0, 5$	$3, 2 \pm 0, 8$	$1, 4 \pm 1, 0$
55	(E)	$0, 7 \pm 1, 0$	$0 \pm 0, 4$	$1, 4 \pm 0, 9$	$1, 6 \pm 1, 5$
56	E	$0, 0 \pm 1, 0$	$0, 5 \pm 0, 6$	$1, 0 \pm 0, 7$	$0, 7 \pm 1, 8$
57	$1 \pm 0, 5$	$0, 8 \pm 0, 6$	$0, 5 \pm 0, 6$	$1, 0 \pm 0, 7$	$0, 5 \pm 0, 5$
58	E	$0, 7 \pm 1, 0$	0		
59	$2, 5 \pm 1$	$8, 3 \pm 1, 0$	$4, 6 \pm 0, 6$	$6, 5 \pm 1, 0$	$3, 7 \pm 1, 5$
60	$4, 4 \pm 1, 6$	$10, 9 \pm 1, 0$	$9, 2 \pm 0, 6$	$8, 7 \pm 0, 9$	$4, 3 \pm 1, 5$
61	-				
62	-				
63	$1, 2 \pm 0, 5$	$16, 8 \pm 1, 2$	$12, 9 \pm 0, 8$	$13, 5 \pm 1, 0$	$7, 1 \pm 2, 1$
64	E	$0, 4 \pm 1, 0$	0	0	0
65	1	$9, 6 \pm 1, 0$	$6, 9 \pm 0, 5$	$6, 3 \pm 0, 8$	$0, 0 \pm 0, 7$
65a	1	$9, 7 \pm 1, 1$	$6, 7 \pm 0, 6$	$6, 7 \pm 0, 8$	$0, 0 \pm 1, 8$
65b	1				
65c	1	$9, 9 \pm 1, 0$	$7, 1 \pm 0, 5$	$6, 9 \pm 0, 8$	$0, 0 \pm 1, 9$
65d	1				
65e	1	$9, 9 \pm 1, 0$	$7, 3 \pm 0, 6$	$6, 8 \pm 0, 8$	$0, 0 \pm 1, 3$
65f	1	$9, 7 \pm 1, 0$	$6, 9 \pm 0, 6$	$6, 6 \pm 0, 8$	$0, 0 \pm 1, 2$
65g	1	$11, 0 \pm 1, 1$	$8, 2 \pm 0, 6$	$7, 9 \pm 0, 9$	$0, 0 \pm 2, 7$
73	E	0	$0, 0 \pm 0, 6$	$1, 3 \pm 1, 1$	$0, 0 \pm 1, 4$
74	3 ± 1	$6, 3 \pm 1, 1$	$3, 0 \pm 0, 6$	$4, 6 \pm 1, 0$	$1, 5 \pm 1, 6$
76	-				
75	-				
77	$2, 7 \pm 1$	$8, 2 \pm 1, 0$	$4, 1 \pm 0, 6$	$5, 6 \pm 0, 9$	$1, 8 \pm 1, 4$
78	-	$2, 1 \pm 1, 0$	$0, 1 \pm 0, 5$	-	-
79	(E)	$2, 2 \pm 1, 0$	0	0	$0, 9 \pm 0, 8$
80	10 ± 3	0	0	0	0
87	1				
89	-				
15	1				
15a	1	$8, 8 \pm 1, 1$	$5, 0 \pm 0, 6$	$8, 1 \pm 1, 0$	$6, 2 \pm 1, 4$
16	$2, 5 \pm 1, 0$	$8, 5 \pm 1, 0$	$4, 9 \pm 0, 6$	$7, 4 \pm 1, 0$	$4, 9 \pm 1, 6$
F3	6 ± 2				
F4	6 ± 2				
17	24 ± 8	$4, 0 \pm 1, 0$	$2, 3 \pm 0, 6$	$4, 3 \pm 1, 0$	$2, 4 \pm 1, 8$
F6	23 ± 8				
F7	12 ± 4				
F8	1				
F9	1				
F10	1				
F11	30 ± 10				
18	18 ± 6	$5, 0 \pm 1, 0$	$2, 8 \pm 0, 6$	$4, 7 \pm 2, 1$	$3, 1 \pm 1, 7$
F13	$1 \pm 0, 5$				
19	10 ± 3	$7, 7 \pm 1, 0$	$4, 0 \pm 0, 6$	$6, 3 \pm 1, 1$	$3, 9 \pm 1, 9$
20	12 ± 4	$6, 0 \pm 1, 0$	$3, 0 \pm 0, 5$	$5, 0 \pm 1, 2$	$2, 9 \pm 2, 0$
F16	30 ± 10				
F17	10 ± 3				
F18	16 ± 5				
F19	3 ± 1				
F20	16 ± 5				

Qu.	Ge. Fon.	A. d. Fr.	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	TOC	SiO ₂
(1)	(2a)	(2b)	(8)							(15)	(16)
1	5	5	2,30±0,41	1,39±0,22	0,23±0,08	0,09±0,04	0,73±0,20	0,30±0,08	0,84±0,46	0,7	6
2	5	7	2,80±0,27	1,03±0,30	0,22±0,13	0,07±0,08	0,74±0,21	0,27±0,05	0,78±0,21	0,9	6
2a	5	2	3,10	0,50	0,20	0,04	0,97	0,23	0,85	0,8	-
3	5	4	2,73±0,19	0,18±0,23	0,25±0,08	0,02±0,01	0,75±0,17	0,21±0,02	0,91±0,26	0,7	6
4	5	7	3,47±0,35	0,09±0,11	0,32±0,27	0,09±0,09	1,16±0,42	0,20±0,03	0,82±0,06	0,7	6
5	5	1	3,30	0,1	0,20	0,02	1,00	0,20	0,85	0,5	-
6	5	2	3,30	0,1	0,20	0,03	1,20	0,18	0,84	0,4	6
7	5	5	3,01±0,21	0,20±0,10	0,19±0,03	0,10±0,03	0,76±0,10	0,27±0,03	0,67±0,05	0,5	4
8	5	4	3,68±0,18	0,20±0,12	0,40±0,16	0,28±0,28	1,40±0,09	0,31±0,07	1,00±0,08	0,7	5
9	4	3	3,34±0,14	0,15±0,16	0,25±0,04	0,14±0,02	0,73±0,20	0,32±0,04	0,43±0,21	0,7	6
10	4	6	2,68±0,08	0,31±0,07	0,12±0,03	0,06±0,02	0,27±0,19	0,35±0,10	0,28±0,13	0,5	7
11	3	2	2,48±0,14	0,21±0,28	0,25±0,18	0,07±0,02	1,18±0,06	0,44±0,10	1,50±1,50	0,6	6
12	2	5	2,15±0,27	0,40±0,38	0,61±0,15	1,37±0,90	1,46±0,47	0,60±0,18	0,74±0,51	5,5	8
13	2	3	2,67±0,57	0,51±0,24	0,23±0,02	0,05±0,03	0,67±0,41	0,83±0,80	0,77±0,04	2,0	8
14	3	5	2,23±0,37	0,30±0,18	0,40±0,06	0,02±0,01	1,26±0,13	1,40±0,64	1,07±0,25	1,3	5
16	4	2	2,32	0,69	0,26	0,05	0,69	0,34	0,61	0,4	-
17	4	7	2,22±0,16	0,93±0,14	0,12±0,04	0,06±0,03	0,54±0,16	0,33±0,05	0,45±0,09	0,3	6
18	5	6	3,78±0,19	0,11±0,11	0,22±0,06	0,03±0,02	1,00±0,13	0,31±0,06	1,25±0,06	1,2	6
19	1	3	3,59±0,31	0,30±0,30	0,31±0,16	0,07±0,08	1,16±0,12	0,47±0,07	0,96±0,42	1,6	-
20	1	5	3,68±0,12	0,37±0,22	0,17±0,09	0,10±0,05	1,10±0,31	0,63±0,12	1,34±0,15	1,3	6
21	1	3	4,37±0,25	0,51±0,40	0,32±0,24	0,07±0,01	2,23±0,53	0,82±0,07	1,37±0,70	0,6	6
22	1	6	3,77±0,16	0,29±0,13	0,20±0,03	0,04±0,02	1,05±0,15	0,58±0,17	2,00±0,28	0,8	6
23	1	6	2,28±0,30	0,16±0,06	0,12±0,03	0,06±0,03	0,60±0,10	0,40±0,09	1,19±0,22	0,5	6
24	1	5	3,00±0,07	0,37±0,26	0,15±0,03	0,05±0,02	0,81±0,70	0,47±0,12	1,66±0,27	0,3	7
25	5	6	2,07±0,10	0,76±0,08	0,11±0,04	0,05±0,02	0,16±0,14	0,39±0,06	0,38±0,05	0,2	5
26	5	3	2,40±0,22	0,74±0,08	0,12±0,01	0,06±0,03	0,60±0,32	0,54±0,08	0,74±0,62	-	-
28	0	1	0,60	0,26	0,22	0,10	0,25	0,33	0,61	-	-
29	5	1	3,48	0,10	0,08	0,01	0,85	0,22	0,72	-	-

Mittelwerte: $\pm 2\sigma_{EM}$

5	13	3,03±0,31	0,40±0,25	0,21±0,05	0,07±0,04	0,89±0,18	0,26±0,04	0,82±0,11
4	4	2,64±0,50	0,50±0,40	0,19±0,04	0,08±0,04	0,56±0,21	0,34±0,01	0,44±0,10
3	2	2,36±0,25	0,26±0,10	0,33±0,15	0,05±0,05	1,22±0,08	0,92±0,95	1,28±0,43
2	2	2,41±0,51	0,46±0,11	0,42±0,38	0,71±1,31	1,17±1,00	0,72±0,23	0,76±0,03
1	6	3,45±0,62	0,30±0,12	0,21±0,09	0,07±0,03	1,15±0,18	0,60±0,19	1,38±0,42
0	1	0,60	0,26	0,22	0,10	0,25	0,33	0,61

Quelle	Temp.	Leitf.	$\log P_{CO_2}$	CO_{2aq}	HCO_3^-	P_H gem.	SI Dolomit	SI Calzit	Gips
(1)	(10)	(13)	(18)	(19)	(20)	(21)	(23)		
1	10,1±2,1	64±11	1,93±0,20	0,67±0,28	5,60±0,86	7,32±0,21	0,0±0,7	0,0±0,4	-1,7±0,1
2	9,5±0,6	67±6	1,74±0,13	1,00±0,30	5,80±0,26	7,13±0,19	-0,4±0,3	-0,1±0,1	-1,6±0,1
2a	9,5	65±5	1,95	0,63	5,20	7,35	-0,5	+0,1	-1,6
3	9,2±2,2	55±12	2,15±0,43	0,42±0,40	4,00±0,65	7,39±0,33	-1,0±0,6	0,0±0,3	-1,7±0,1
4	9,7±0,6	66±12	1,73±0,14	0,93±0,49	5,10±0,80	7,19±0,25	-1,6±0,6	-0,1±0,3	-1,7±0,1
5	7,7±2,3	63	1,93	0,65	4,80	7,30	-4,6	0,0	-1,8
6	9	63	1,85	0,77	4,95	7,11	-3,2	0,0	-1,7
7	7,2±2,0	59±2	1,93±0,24	0,74±0,43	4,91±0,17	7,25±0,25	-1,0±0,3	-0,1±0,2	-1,6±0,1
8	9,1±0,3	76±8	1,68±0,12	1,17±0,31	5,44±0,69	7,05±0,18	-1,3±0,5	-0,1±0,1	-1,5±0,1
9	6,8±1,0	64	2,22±0,32	0,38±0,26	5,62±0,32	7,54±0,44	-0,5±1,0	-0,4±0,4	-1,5±0,1
10	8,3±2,8	53±3	2,14±0,22	0,42±0,23	4,87±0,09	7,57±0,15	-0,5±0,4	+0,2±0,2	-1,5±0,1
11	8,3±0,8	69±2	2,05±0,40	0,55±0,52	3,52±0,55	7,17±0,48	-1,4±1,2	-0,2±0,5	-1,3±0,1
12	7,4±2,0	69±12	1,87±0,36	0,85±0,80	3,93±0,52	7,09±0,27	-1,5±0,9	-0,4±0,4	-1,4±0,2
13	7,9±5,0	57±15	2,27±0,50	0,34±0,40	2,22±0,20	7,30±0,42	-1,5±1,0	-0,5±0,4	-1,2±0,5
14	7,1±5,0	85±9	-2,17±0,52	0,36±0,40	4,28±0,30	7,42±0,46	-0,5±0,4	-0,2±0,4	-0,7±0,2
16	9,2	55	2,18	-0,37	4,28	7,45	-0,30	+0,2	-1,6
17	8,4±1,2	56±2	1,91±0,10	0,70±0,16	4,80±0,14	7,27±0,25	-0,5±0,2	-0,2±0,1	-1,6±0,1
18	8,4±3,0	71±8	1,81±0,13	0,90±0,25	5,08±0,17	7,13±0,21	-1,5±0,6	0,0±0,1	-1,4±0,1
19	10,0±4,0	74±8	-1,69±0,32	1,11±0,86	5,23±1,00	7,07±0,32	-1,1±0,4	-0,1±0,1	-1,3±0,1
20	7,6±5,0	76±4	-1,93±0,44	0,74±0,70	4,42±0,49	7,19±0,36	-1,0±1,0	-0,1±0,4	-1,2±0,1
21	7,3±2,5	93±8	1,69±0,10	1,20±0,21	5,65±0,42	7,05±0,16	-0,9±0,4	-0,1±0,1	-1,1±0,1
22	8,9±1,0	76±4	1,90±0,18	0,65±0,18	4,00±0,10	7,16±0,04	-1,2±0,4	-0,1±0,2	-1,2±0,1
23	8,8±2,0	51±6	2,39±0,08	0,23±0,04	4,76±0,22	7,30±0,12	-2,0±0,2	-0,5±0,1	-1,5±0,1
24	8,5±0,6	63±2	-2,14±0,16	0,42±0,15	3,36±0,41	7,24±0,12	-1,1±0,4	-0,1±0,2	-1,3±0,1
25	10,0±0,2	49±3	2,05±0,08	0,48±0,08	4,36±0,07	7,36±0,08	-0,5±0,1	-0,1±0,1	-1,6±0,1
26	9,2±2,0	57±3	2,00±0,25	0,56±0,31	4,03±0,05	7,29±0,28	-0,7±0,4	-0,2±0,2	-1,4±0,1
28	9,4	23	1,78	0,92	0,30	5,96	-6,5	-3,2	-2,0
29	9,2	66	-2,17	0,38	5,10	7,15	-0,7	-0,3	-1,6

Mittelwerte $\pm 2\sigma_{EM}$

5	63±4			4,95±0,30	-1,3	-1,4±0,7	-0,1±0,1	-1,6±0,1
4	57±5			4,89±0,55		-0,5±0,1	+0,2±0,3	-1,6±0,1
3	77±11			3,93±0,75		-1,0±0,9	0,0±0,4	-1,0±0,6
2	63±12			3,08±1,70		-1,5±0,0	-0,5±0,1	-1,3±0,1
1	72±12			4,57±0,63		-1,2±0,3	-0,2±0,1	-1,3±0,1
0	23			0,30		-6,5	-3,2	-2,0

Literaturangaben:

- ANDRES, G. (1967): Hydrologische Verhältnisse. In: BERGER, K.: Erläuterungen zur Geologischen Karte von Bayern 1 : 25.000 Blatt Nr. 6732 Roth bei Nürnberg. Bayer. Geologisches Landesamt, München.
- ANDRES, G., GEYH, M.A. (1970): Untersuchungen über den Grundwasserhaushalt im überdeckten Sandsteinkeuper mit Hilfe der ^{14}C - und ^3H -Wasseranalysen. In: Die Wasserwirtschaft 60/8: 259-263.
- ANGEL, A.C. (1968): Ultrasonic dispersion of barium carbonate - carbon-14 in silica for liquid scintillation counting. In: Analyt. Chem. 40/2: 463.
- BAERTSCHI, P. (1957): Messung und Deutung relativer Häufigkeitsvariationen von O^{18} und C^{13} in Karbonatgesteinen und Mineralien. In: Schweiz. Min. Petr. Mitt. 37: 73-152.
- BATH, A.H., EDMUNDS, W. M., ANDREWS, J. N. (1979): Paleo - climatic trends deduced from the hydrochemistry of a triassic sandstone aquifer. United Kingdom. In: Isotope Hydrology 1978, IAEA, Wien, 545-568.
- BATSCHKE, H. (1981): Persönliche Mitteilung
- BENDER, M. (1971): Variations in the $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios of plantes in relation to the pathway of photosynthetic carbon dioxide fixation. In: Phytochem. 10 : 1239-1244.
- BERGER, K. (1967): Erläuterungen zur Geologischen Karte von Bayern 1 : 25.000 Blatt Nr. 6732 Roth bei Nürnberg. Bayer. Geologisches Landesamt, München.

- BOTTINGA, Y. (1968): Calculation of fractionation factors for carbon and oxygen isotopic exchange in the system calcite-carbondioxid - water. In: J. Phys. Chem. 72: 800-808.
- BRINKMANN, R., MÜNNICH, K. O., VOGEL, J. C. (1959): ^{14}C -Altersbestimmung von Grundwasser. In: Naturwissenschaften 46: 10-12.
- BROWN, R. M., ANDREWS, H. R., BALL, G. C., BURN, N., DAVIES, W. G., IMAHORI, Y., MILTON, J. C. D. (1981): Radiocarbon measurement with the Chalk River MP tandem accelerator. Vortrag IAEA-SM-252/63 Inter. Symp. on Methods of Low-Level Counting and Spectrometry, Berlin (West), in Druck.
- BURCHULADZE, A. A., PAGAVA, S. V., POVINEC, P., TOGONIDZE, G. I., USAČEV, S. (1980): Radiocarbon variations with the 11-year solar cycle during the last century. In: Nature 287: 320-322.
- BURLEIGH, R., HEWSON, A. D., MATTHEWS, K. J. (1977): Synthesis of benzene for low-level ^{14}C measurement: A review. In: CROOK, M. A., Johnson, P. (Hrsg.): Liquid scintillation counting, Vol. 5, London, Heyden, 205-209.
- CLAYTON, R. N., JONES, B. F., BERNER, R. A. (1978): Isotope studies of dolomite formation under sedimentary conditions. In: Geochim. Cosmochim. Acta 32: 415-423.
- CRAIG, H. (1953): The geochemistry of stable carbon isotopes. In: Geochim. Cosmochim. Acta 3: 53-92.
- (1954): Carbon-13 in plants and the relationship between carbon-13 and carbon-14 variations in nature. In: J. Geol. 61: 115-141.

- DAVIS, S. N. (1978): Workshop on dating old groundwater (S. N. DAVIS, Conf. Chairman). In: Report Y/OWI/SUB-78/55412, Univ. Arizona, Tucson.
- DAVIS, G. H., MEYER, G. L., YEN, C. K. (1968): Isotope hydrology of the artesian aquifers of the styrian basin, Austria. In: Steirische Beitr. z. Hydrogeol. 20: 51-62.
- DEINES, P. (1980): The isotopic composition of reduced organic carbon. In: FRITZ, P., FONTES, J. C. (Hrsg.): Handbook of Environmental Isotope Geochemistry, Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York. 329-393.
- DEINES, P., LANGMUIR, D., HARMON, R. S. (1974): Stable carbon isotope ratios and the existence of a gas phase in the evolution of carbonate groundwaters. In: Geochim. Cosmochim. Acta 38: 1147-1164.
- DEUTSCHER WETTERDIENST (1980): Monatlicher Witterungsbericht D 6171 EX.
- DÖRR, H. (1980): Messungen der CO_2 -Konzentration und des ^{13}C - und ^{14}C -Gehalts der Bodenluft, Diplomarbeit, Uni. Heidelberg, Inst. für Umweltphysik.
- EICHINGER, L. (1977): Flüssigkeitsszintillationsmessung von Tritium in großen Wasserproben und von Kohlenstoff-14 und Tritium in Weinen. Diplomarbeit, Uni. München.
- EICHINGER, L., FORSTER, M., RAST, H., RAUERT, W., WOLF, M. (1981): Experience gathered in low-level measurement of tritium in water. In: Low-Level Tritium Measurement, IAEA, TECDOC-246: 43-64.

- EICHINGER, L., RAUERT, W., SALVAMOSER, J., WOLF, M. (1980): Large-volume liquid scintillation counting of carbon-14. In: Radiocarbon 22/2: 417-427.
- EMRICH, K., EHHALT, D. H., VOGEL, J. C. (1970): Carbon isotope fractionation during the precipitation of calcium carbonate. In: Earth Planet. Sci. Lett. 8: 363-371.
- ERIKSSON, E. (1971): Compartment models and reservoir theory. Annual Review of Ecology and Systematics 2: 67-84.
- ESSER, N. (1975): Messungen der absoluten Konzentration und des ^{13}C -Gehalts von atmosphärischem CO_2 . Diplomarbeit, Uni. Heidelberg, Inst. für Umweltphysik.
- FONTES, J. C., GARNIER, J. M. (1979): Determination of the initial ^{14}C activity of the total dissolved carbon: a review of the existing models and a new approach. In: Water Resour. Res. 15: 399-413.
- FRITZ, P., FONTES, J. Ch. (Hrsg.) (1980): Handbook of Environmental Isotope Geochemistry 1, The Terrestrial Environment, A, Elsevier Co., Amsterdam-Oxford-New York.
- FRITZ, P., REARDON, F. J., BARKER, J., BROWN, R. M., CHERRY, J. A., KILLEY, R. W. D., MC NAUGHTON, D. (1978): The carbon-isotope geochemistry of a small groundwater system in northeastern Ontario. In: Water Resour. Res. 14: 1059-1067.
- GARRELS, R. M., CHRIST, C. (1965): Solutions, Minerals and Equilibria, Freeman, Cooper & Co., San Francisco.
- GEYH, M. A. (1966): Eine ^{14}C -Meßanlage zur absoluten Altersbestimmung über 60.000 Jahre ohne Isotopenanreicherung. Diss., Bergakademie Clausthal.

- (1970): Carbon-14 concentration of lime in soils and aspects of carbon-14 dating of groundwater. In: Isotope Hydrology 1970, IAEA, Wien: 215-222.
- GRIMM, W. D. (1969): Hydrologische Kartierungen im Raum Nürnberg. In: Z. deutsch Geol. Ges. 118: 308-332.
- GRINSTED, M. J., WILSON, A. T., FERGUSON, C. W. (1979): $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratio variations in Pinus Longaeva (Bristlecone Pine) cellulose during the last millenium. In: Earth and Plan. Science Let. 42: 251-253.
- GROOTES, P. M. (1977): Thermal diffusion isotopic enrichment and radiocarbon dating beyond 50.000 years B. P.. Diss. Groningen.
- IAEA (1969): Environmental Isotope Data No. 1: World Survey of Isotope Concentration in Precipitation (1953-1963). In: Techn. Rep. Ser. 96, Wien.
- (1970): Environmental Isotope Data No. 2: World Survey of Isotope Concentration in Precipitation (1964-1965). In: Techn. Rep. Ser. 117, Wien.
- (1971): Environmental Isotope Data No. 3: World Survey of Isotope Concentration in Precipitation (1966-1967). In: Techn. Rep. Ser. 129, Wien.
- (1973): Environmental Isotope Data No. 4: World Survey of Isotope Concentration in Precipitation (1968-1969). In: Techn. Ser. 147, Wien.
- IfR (1978): Jahresbericht 1977 des Instituts für Radiohydro-metrie der Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung, München/Neuherberg. GSF-Bericht R 169; 78-82. (Bearbeiter: WOLF M.)

- (1973): Jahresbericht 1971/1972 des Instituts für Radiohydrometrie der Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung, München/Neuherberg. GSF-Bericht R 72:81.
(Bearbeiter:WOLF M.)

INGERSON, E., PEARSON, F. J.jr. (1964): Estimation of age and rate of motion of groundwater by the ^{14}C method. In: Recent Researches in the Fields of Hydrosphere, Atmosphere and Nuclear Geochemistry, Maruzen, Tokyo, 263-283.

JACOBSON, R. L., LANGMUIR, D. (1974): Dissociation constants of calcite and CaHCO_3^+ from 0° to 50°C . In: Geochim. Cosmochim. Acta 38: 301-318.

KEITH, M. C., WEBER, J. M. (1964): Carbon and oxygen composition of selected limestones and fossils. In: Geochim. Cosmochim. Acta 28: 1787-1816.

LAL, D., GOLDBERG, E. D., KOIDE, M. (1960): Cosmic ray produced ^{32}Si in nature. In: Science 131: 332-337.

LANGMUIR, D. (1971): The geochemistry of some carbonate groundwaters in central Pennsylvania. In: Geochim. Cosmochim. Acta 35: 1023-1045.

LOOSLI, H. H. (1980): Eine Altersbestimmung mit Argon-39. Habil.-Schrift, Uni. Bern.

LOOSLI, H. H., OESCHGER, H. (1979): Argon-39, carbon-14 and krypton-85 measurements in groundwater samples. In: Isotope Hydrology 1978, IAEA, Wien, 931-947.

- MALOSZEWSKI, P., ZUBER, A. (1979): Determining the turnover time of groundwater systems with the aid of environmental tracers. J. of Hydrology, im Druck.
- MATTHES, G. (1973): Die Beschaffenheit des Grundwassers. Lennb. 2. Hydrologie Bd. 2. Bornträger, Berlin, Stuttgart.
- MC CREA, J. M. (1950): On the isotope chemistry of carbonates and a paleotemperature scale. In: J. Chem. Phys. 18: 849-857.
- MERCADO, A., BILLINGS, G. K. (1975): The kinetics of mineral dissolution in carbonate aquifers as a tool for hydrological investigations, I. Concentration-time relationships. In: J. Hydrol. 24: 303-331.
- MIOTKE, F. D. (1972): Die Messung des CO₂-Gehalts der Bodenluft mit dem Dräger-Gerät und die beschleunigte Kalklösung durch höhere Fließgeschwindigkeiten. In: Z. Geomorph. N. F 16/1: 93-102.
- MOOK, W. G. (1968): Geochemistry of the stable carbon and oxygen isotopes of natural waters in the Netherlands. Diss., Groningen.
- (1972): On the reconstruction of the initial ¹⁴C content of groundwater from the chemical and isotopic composition. In: RAFTER, T. A., GRANT-TAYLOR (Hrsg.): Proc. 8th Intern. Conf. Radiocarbon Dating, Wellington, New-Zealand, 342-352.
- (1976): The dissolution-exchange model for dating groundwater with carbon-14. In: Interpretation of Environmental and Hydrochemical Data in Groundwater Hydrology, IAEA, Wien, 213-225.

- (1979): On the carbon isotope fractionation during precipitation of calcium carbonate. unveröffentlicht.
- MOOK, W. G., BOMMERSON, J. C., STAVERMAN, W. H. (1974): Carbon isotope fractionation between dissolved bicarbonate and gaseous carbon dioxide. In: Earth Planet. Sci. Lett. 22: 169-176.
- MOSER, H., RAUERT, W. (1980): Isotopenmethoden in der Hydrologie, (MATTHESS, G., Hrsg.), Gebr. Bornträger, Berlin, Stuttgart.
- MÜNNICH, K. O. (1957): Messung des ^{14}C -Gehalts von hartem Grundwasser. In: Naturwiss. 44: 32-39.
- (1968): Isotopen-Datierung von Grundwasser. In: Naturwiss. 55: 158-163.
- MÜNNICH, K. O., ROETHER, W. (1963): A comparison of carbon-14 ages and tritium ages of groundwater. In: Radioisotopes in Hydrology, IAEA, Wien, 397-406.
- NEBE, E., NOESEL, H. (1974): Kleines Handbuch über die Potentiometrie. Selbstverlag Wiss.-Techn.-Werkst. GmbH, Weilheim.
- NIELSON, H. (1981): Schwefelisotope und ihre Aussage zur Entstehung von Schwefelquellen. In: ANDRES, G., WIRTH, H.: Die Thermal- und Schwefelwasservorkommen von Bad-Gögging. Schriftenreihe Bayer. Landesamt Wasserwirtsch. 15: 99-104.
- NULTSCH, W. (1974): Allgemeine Botanik, Georg Thieme Verlag, Stuttgart.
- NYDAL, R. (1967): On the transfer of radiocarbon in nature. In: Radioactive dating and methods of low-level counting. IAEA, Wien, 119-128.

- OESCHGER, H., GUGELMANN, A. (1974): Das geophysikalische Verhalten der Umweltisotope als Basis für Modellrechnungen in der Isotopenhydrologie. In: Isotopenanwendung in der Hydrologie, Hydrogeologie und Baugeologie. Österreichische Wasserwirtschaft 3/4: 43-49.
- OSMOND, C. B., ZIEGLER, H. (1975): Schwere Pflanzen und leichte Pflanzen: Stabile Isotope im Photosynthesestoffwechsel und in der Biochemischen Ökologie. In: Natur. Rundschau 28/9: 323-328.
- PEARSON, F. J. Jr. (1965): Use of $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios to correct radiocarbon ages of materials initially diluted by limestone. In: Proc, 6th Int. Conf. Radiocarbon Dating, Pullmann, U.S.A., 357-366.
- PEARSON, F. J. jr., HANSHAW, B. B. (1970): Sources of dissolved carbonate species in groundwater and their effect on carbon-14 dating. In: Isotope Hydrology 1970, IAEA, Wien, 271-285.
- PLUMMER, L. N., JONES, B. F., TRUESDELL, A. H. (1976): WATEQF a Fortran IV version of WATEQ, a computer program for calculating chemical equilibrium of natural waters. U.S. Geol. Surv., Water Resour. Invest., 76-13.
- PUCHELT, H., HILBERTEN, H.-W. (1980): Vulkanogenes Kohlendioxid: Aussagen zur Herkunft aufgrund von Isotopenuntersuchungen. In: 2. Arbeitstagung "Isotope in der Natur" Leipzig. ZFI-Mitteilung Bd. 2 b: 198-210.
- RAPKIN, F., REICH, A. (1972): Automatische Verbrennung für routinemäßige Probenaufbereitung in der Flüssigkeits-Szintillations-Spektrometrie. In: Chemie-Technik I: 439-443.

RAUERT, W. (1981): Persönliche Mitteilung

RAUSCHENBACH, P., SCHMIDT, H. L., SIMON, H., TYKVA, R.,
WENZEL, M. (1974): Messung von radioaktiven und stabilen
Isotopen (SIMON, H., Hrsg.), Springer-Verlag Berlin,
Heidelberg, New York.

REARDON, E. J., FRITZ, P. (1978): Computer modelling of
groundwater ^{13}C and ^{14}C isotope composition. In:
J. Hydrology 36: 201-224.

REARDON, E. J., ALLISON, G. B., FRITZ, P. (1979):
Seasonal chemical and isotopic variations of
soil CO_2 at Trout Creek, Ontario. In: J. Hydrol.
43: 355-371.

RIETZLER, J. (1978): Die Tiefenbrunnen der Marktgemeinde
Feucht/Mfr unter besonderer Berücksichtigung des Brun-
nens V. In: Geol. Be. NO-Bayern, 28/1: 55-59.

- (1979): Zur Hydrogeologie des Raumes südöstlich von
Nürnberg unter besonderer Berücksichtigung der Grad-
abteilungsblätter 6533 Röthenbach, 6633 Feucht und
6733 Allersberg. Diss., Uni. München.

RIGHTMIRE, C. T. (1978): Seasonal variation in P_{CO_2} and
 ^{13}C content of soil atmosphere. In: Wat. Resour. Res.
14: 691-692.

ROETHER, W. (1970): Water- CO_2 exchange set-up for the
routine oxygen-18 assay of natural waters. In:
Intern. J. Appl. Rad. Isotopes 21: 379-387.

RUBINSON, M., CLAYTON, R. N. (1969): Carbon-13 fractionation
between aragonite and calcite. In: Geochem. et Cosm.
Acta 33: 997-1002.

SALOMONS, W., MOOK, W. G. (1976): Isotope geochemistry
of carbonate dissolution and precipitation in soils
In: Soil Science 122: 15-24.

- SALVAMOSER, J. (1975): Aufbau einer Apparatur zur Messung natürlicher C-14-Konzentrationen mit Hilfe der Flüssigkeitsszintillationsspektrometrie. Diplomarbeit, Uni. München.
- (1981): Grundwasserdatierung mit Krypton-85. Diss. Uni. München. In Vorbereitung.
- SANDER, H. (1980): Persönliche Mitteilung
- SONNTAG, C., KLITZSCH, E., LÖHNERT E.P., EL-SHAZLY, E. M., MÜNNICH, K. O., JUNGHANS, Ch., THORWEIHE, U., WEISTROFFER, K., SWAILLEM, F. M. (1979): Paleoclimatic information from deuterium and oxygen-18 in carbon-14 dated North-Saharan groundwater. In: Isotope Hydrology 1978, IAEA, Wien, 569-581.
- SCHWILLE, F. (1954): Ionenumtausch und Chemismus von Grund- und Mineralwässern. In: Z. Deutsch. Geol. Ges. 106: 16-22.
- SEILER, K.-P. (1979): Persönliche Mitteilung
- SIEGENTHALER, U. C. (1971): Sauerstoff-18, Deuterium und Tritium im Wasserkreislauf, Beiträge zu Messtechnik, Modellrechnung und Anwendungen. Diss. Uni. Bern.
- SMITH, D. B., DOWNING, R. A., MONKHOUSE, R. A., OTLET, R. L., PEARSON, F. J. jr. (1976): The age of groundwater in the chalk of the London Basin. In: Water Resour. Res. 12: 392-404.
- SONTHEIMER, H., SPINDLER, P., RÖHMANN, U. (1980): Wasserchemie für Ingenieure. ZfGW-Verlag, Frankfurt/Main.
- STICHLER, W., HERMANN, A. (1981): Surface and subsurface runoff modeling using environmental isotopes. In: Int. Symp. on Rainfall-Runoff-Modeling, Mississippi State University, im Druck.
- SUESS, H. (1955): Radiocarbon concentration in modern wood. In: Science 122: 415-417.

- TAMERS, M. A. (1967): Surface-water infiltration and ground-water movement in arid zones of Venezuela. In: Isotopes in Hydrology. IAEA, Wien, 339-351.
- (1975): Validity of radiocarbon dates of groundwater. In: Geophys. Survey 2: 217-239.
- TAMERS, M. A., SCHARPENSEEL, H. W. (1970): Sequential sampling of radiocarbon in groundwater. In: Isotope Hydrology 1970, IAEA, Wien, 241-256.
- TAN, P. P. (1978): Carbon-13 und carbon-14 in trees and the atmospheric CO₂ increase. Diss., Uni. Groningen.
- THILO, L, MÜNNICH, K. O. (1970): Reliability of carbon-14 dating of groundwater: effect of carbonate exchange. In: Isotope Hydrology 1970, IAEA, Wien, 259-269.
- THODE, H. G., SHIMA, M., REES, C. E., KRISHNAMURTY, K. V. (1965): Carbon-13 isotope effects in systems containing carbon dioxide, bicarbonate, carbonate and metal ions. In: Can. J. Chem. 43: 582-595.
- UNTERWEGER, M. P., COURSEY, B. M., SCHIMA, F. J., MANN, W. B. (1980): Preparation and Calibration of the 1978 National Bureau of Standards tritiated-water standards. In: Int. J. of Appl. Radiat. and Isotopes 31: 611-614.
- UREY, H. C. (1947): The thermodynamic properties of isotopic substances. In: J. Am. Chem. Soc. 4: 562-581.
- VOGEL, J. C. (1967): Investigation of groundwater flow with radiocarbon. In: Isotopes in Hydrology, IAEA, Wien, 355-368.
- (1970): ¹⁴C-Dating of groundwater. In: Isotope Hydrology 1970, IAEA, Wien, 225-240.
- VOGEL, J. C., EHHAULT, D. H. (1963): The use of carbon isotopes in groundwater studies. In: Radioisotopes in Hydrology, IAEA, Wien, 383-396.

- VOGEL, J. C., GROOTES, P. M., MOOK, W. G. (1970): Isotope fractionation between gaseous and dissolved carbon dioxide. In: Zeitschr. Phys. 230: 225-238.
- VOGEL, J. C., LERMAN, J. C., MOOK, W. G., ROBERTS, F. B. (1972): Natural isotopes in the groundwater of the Tulum Valley, San Juan, Argentina. In: Hydrol. Sci. Bull. 17: 85-96.
- WANG, C. H., WILLIS, D. L. (1965): Radioactive tracer technique in biology, Engle wood Cliffs, N. J., and London: Prentice Hall International.
- WENDT, I. W., STAHL, M. A., GEYH, M. A., FAUTH, F. (1967): Model experiments for ^{14}C water-age determinations. In: Isotopes in Hydrology, IAEA, Wien, 321-336.
- WIGLEY, T. M. L., PLUMMER L. N., PEARSON, F. J. (1978): Mass transfer and carbon isotope evolution in natural water systems. In: Geochim. Cosmochim. Acta 42: 1117-1139.
- WOLF, M. (1979): persönliche Mitteilung
- WOLF, M. (1980): Zur Interpretation des ^{14}C -Gehalts von Mineral- und Thermalwässern. Arbeitsbericht WOLF-24 des Instituts für Radiohydrometrie der Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung, München/Neuherberg.
- YURTSEVER, Y. (1976): Worldwide survey of stable isotopes in precipitation. In: Open File Report IAEA, Sect. of Isotope Hydrology, Chapter proposed for IAEA-Monograph. Stable Isotopes in Hydrology (Hrsg. J. R. GAT). Wien.
- ZITO, R., DONAHUE, D. J., DAVIS, S. N., BENTLEY, H. W., FRITZ, P. (1980): Possible subsurface production of carbon-14. In: Geophy. Res. Let. 7/4: 235-238.

DANKSAGUNG

Mein Dank gilt besonders Herrn Prof. Dr. H. Moser, Institut für Radiohydrometrie der Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung für die Anregung und Betreuung der Arbeit.

Insbesondere danke ich recht herzlich meiner Frau, für die Mühen und Arbeiten, die sie auf sich genommen hat.

Ebenso möchte ich mich bei Herrn Dipl. Phys. W. Rauert, sowie bei allen meinen Kolleginnen und Kollegen bedanken für die reichhaltige Unterstützung, die ich von ihnen erhalten habe;

Herrn Dr. K.-P. Seiler für die hilfreiche hydrogeologische Einführung in das Untersuchungsgebiet und für die äußerst kritische Durchsicht meiner Arbeit;

den Herren Dipl. Phys. J. Salvamoser, M. Forster und Dipl. Chem. M. Wolf für ihre Hilfestellungen und nützlichen Anregungen;

Herrn Dipl. Phys. W. Stichler für die Messung des ^2H - und ^{18}O -Gehalts an allen Wasserproben;

Herrn P. Reindl für die sehr gute Zusammenarbeit und für die Mithilfe bei Laborarbeiten und bei der Erstellung der Abbildungen;

den Damen G. Köthe-Schmolin und A. Kessler für die Unterstützung bei Probenentnahmen und für zahlreiche chemische Wasseranalysen;

Frau E. Sturm und Herrn H. Rast für eine große Anzahl von ^3H -Messungen;

Herrn Ing. (grad) A. Schmeller für die Mitwirkung beim Aufbau der Benzolsyntheseanlage.

Mein Dank gilt auch dem Ltd. Regierungsdirektor Dr.G. Andres, Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft, für die Bereitstellung hydrogeologischer Unterlagen und für die kritische Durchsicht meiner Arbeit.

Herrn Dr. J. Rietzler, Energie- und Wasserversorgung AG, Nürnberg (EWAG), danke ich für die Erstellung des geologischen und hydrogeologischen Überblicks in meiner Arbeit.

Bedanken möchte ich mich auch bei Herrn Prof. Dr. M. A. Geyh, Niedersächsisches Landesamt für Bodenforschung, Hannover, für die Besichtigung des ^{14}C -Labors, Hannover.

Herzlich bedanke ich mich auch bei Herrn Prof. Dr. P. Fritz für die kritische Durchsicht dieser Arbeit und den ausgesprochenen Anregungen.

Ebenso danke ich auch den Herrn Dr. P. Udluft und Dr. F. H. Frimmel, Institut für Wasserchemie, München, sowie Herrn Regierungsdirektor Dr. F. Schmeing, Bayer. Landesamt für Wasserwirtschaft, für wasserchemische Analysen.

Nicht zuletzt möchte ich mich bei den Betreibern der verschiedenen Wasserwerke , die mir die Wasserproben-entnahmen ermöglichten, bedanken.

Der Geschäftsführung der Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung danke ich noch für die finanzielle Unterstützung.

Lebenslauf

Name:	Eichinger Lorenz
Geburtsdatum:	07.10.1947
Geburtsort:	8053 Attenkirchen/Kratzham
Eltern:	Bauer Lorenz Eichinger und Frau Maria Eichinger, geb. Fuchs
verheiratet	
1969	Abitur am Mathe.-Naturwissen- schaftlichen Gymnasium Freising
1969-1971	Wehrdienst
SS 1971 mit WS 1977	Physikstudium Universität München
3.12.1977	Abschluß als Diplomphysiker
Dez. 77 - März 78	Freier Mitarbeiter in einer Elektronikfirma
ab 1.4.1978	Institut für Radiohydrometrie der Gesellschaft für Strahlen- und Um- weltforschung, München-Neuherberg.

